

**ZUR ENTSTEHUNG OPTISCHER AKTIVITÄT IN DER BIOSPHÄRE:
AUSGEWÄHLTE PHOTOREAKTIONEN ALS ASYMMETRISCHE SYNTHESSEN**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt
dem Fachbereich 2 (Chemie)
der Universität Bremen

von
Diplom-Chemiker
HARTMUT TEUTSCH

Bremen, 1988



DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

ZUR ENTSTEHUNG OPTISCHER AKTIVITÄT IN DER BIOSPHÄRE:
AUSGEWÄHLTE PHOTOREAKTIONEN ALS ASYMMETRISCHE SYNTHESSEN

vorgelegt dem Fachbereich 2 (Chemie) der Universität Bremen

von

Diplom-Chemiker

HARTMUT TEUTSCH

Bremen, 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Thiemann
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Wöhrle

GLIEDERUNG

	SEITE
1 <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
2 <u>THEMENSTELLUNG</u>	4
3 <u>EINFÜHRUNG</u>	10
3.1 Wirkung eines statischen Magnetfeldes	10
3.2 Absolute Asymmetrische Synthese im Magnetfeld	14
3.3 Die Testreaktionen	18
3.3.1 Die Hexahelicensynthese	18
3.3.2 Die Trioxalatochromat(III)-Inversion	21
3.4 Flüssigkristalle	24
3.4.1 Lyotrope Flüssigkristalle	24
3.4.2 Das Tween 80/Wasser - System	29
4 <u>ERGEBNISSE</u>	33
4.1 Tween 80 und seine Mesophase	33
4.1.1 Charakterisierung von Tween 80/Wasser	33
4.1.2 Die Induktionskraft des Tween80/Wasser - Flüssigkristalls	39
4.1.3 Der induzierte Circular-Dichroismus und der Linear-Dichroismus	42
4.1.4 Der Magnetfeldeinfluß auf Tween 80/Wasser und auf eingeschlossene Gastmoleküle	53
4.2 Die Photosynthese des Helicen	56
4.2.1 Asymmetrische Synthese mit zirkularpolarisiertem Licht	56
4.2.2 Helicensynthese im Magnetfeld	63
4.2.3 Das trans/cis - Gleichgewicht der Helicenvorstufe	66
4.2.4 Helicensynthese im Tween 80	71
4.3 Die Photoinversion des Trioxalatochromat(III)	74
4.3.1 Asymmetrische Synthese mit zirkularpolarisiertem Licht und im Magnetfeld	74
4.3.2 Die Trioxalatochromat(III)-Inversion im Tween80 und im Flüssigkristall Tween 80/Wasser	77
4.3.2.1 Bestrahlungen im Tween 80 und Tween 80/Wasser	77
4.3.2.2 Die Dunkelreaktion des Trioxalatochromat(III) im Tween 80	79
4.3.2.3 Die Kinetik der Gesamtreaktion des Trioxalatochromat(III) im Tween 80	81
5 <u>DISKUSSION</u>	85
6 <u>MATERIAL UND METHODEN</u>	94
7 <u>LITERATUR</u>	99
8 <u>VERWENDETE ABKÜRZUNGEN</u>	104
9 <u>DANKSAGUNG</u>	105

Diese Arbeit untersucht die Erzeugung enantiomerer Überschüsse bei zwei ausgewählten Photoreaktionen:

- 1) der Isomerisierung von racemischem Kaliumtrioxalatochromat-(III) ($\text{Cr}(\text{Ox})_3$)
- 2) dem letzten Schritt der Synthese des Hexahelicen

Dazu werden die Reaktionen in besonderer physikalischer und chemischer Umgebung ausgeführt, um deren Fähigkeit zur chiralen Diskriminierung zu prüfen. Es werden vier verschiedene Reaktionsbedingungen angewandt:

- 1) Die Bestrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht. Sie erzeugt bei beiden Reaktionen optische Aktivität definierten Vorzeichens und bildet die Grundlage der weiteren Untersuchungen.
- 2) Die Bestrahlung in einem 1,25 Tesla-Magnetfeld mit "natürlichem, unpolarisiertem" Licht. Dies führt bei den Photoreaktionen in keinem Fall zu meßbaren enantiomeren Überschüssen.
- 3) Bestrahlungen mit "unpolarisiertem" Licht im schwach linksdrehenden Tensid Tween 80. Hier ergeben sich kleine enantiomere Überschüsse der linksdrehenden Produkte S-(-)- $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ und S-(-)-Helicen.
- 4) Bestrahlungen im gelförmigen Flüssigkristall Tween 80/Wasser. Sie führen beim $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ zu deutlichem enantiomeren Überschuß der linksdrehenden Spezies

Erzeugt ein homogenes Magnetfeld auch keine erkennbare optische Aktivität, so wird sein Einfluß doch u.a. anhand der Kinetik bei der Helicensynthese deutlich. Das Vorstufengleichgewicht wird dabei so verändert, daß vorübergehend mehr cis-Vorstufe vorliegt, die Form, aus der das gewünschte Helicen entsteht.

Damit wird in dieser Arbeit meines Wissens nach das erste Mal von einem Magnetfeldeinfluß auf eine unsensibilisierte cis/trans-Isomerisierung berichtet. Theoretische Betrachtungen liefern dafür Erklärungen.

Das flüssigkristalline Tween80/Wasser-System wird ausführlich auf seine Besonderheiten hin untersucht und es wird gezeigt, daß die Struktur dieser Mesophase ein Mischtyp aus "hexagonaler" und "lamellarer" Packung ist, mit einer linkshelikalen Anordnung als Überstruktur. Weiter wird nachgewiesen, daß die enantiomeren Überschüsse des darin isomerisierenden $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ zur einen Hälfte aus chiraler Verzerrung der einzelnen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Oktaeder durch das optisch aktive Tween80/Wasser und seine Struktur herrühren, zur anderen Hälfte die Aneinanderreihung der $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle in Form einer übermolekularen Helix eine enantioselektive Lichtabsorption hervorruft.

Es zeigt sich weiterhin durch die Bestrahlungsversuche an flüssigem Tween80/Wasser-Gemisch mit nur 12 Gew% Wasser (dies zeigt weder im CD-Spektrum noch unter dem Polarisationsmikroskop irgendwelche geordneten Strukturen) nicht wirklich isotrop ist, sondern die gleichen helikalen Strukturen aufweist wie das doppelbrechende Tween80/Wasser Gemisch mit 36 Gew.% Wasser, nur unzusammenhängend.

Die "Autoisomerisierung" des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ führt bereits dann zu optischer Aktivität, wenn das racemische Salz im doppelbrechenden Tween80/Wasser gelöst wird und nur einige Stunden bis Tage dunkel gelagert wird. Die dabei entstehenden Überschüsse an $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$ sind - wie bei den Bestrahlungsversuchen auch - abhängig vom Reifungszustand der Tween80/Wasser - Mesophase.

Zahlreiche neue Analysenmethoden und Analyseninstrumente, sowie Reinigungsverfahren werden entwickelt, um den Verlauf der ausgewählten prochiralen Reaktionen insbesondere innerhalb der Tween80/Wasser-Mesophase zu bestimmen.

Die relativ starke Wechselwirkung der Tensid/Wasser-Strukturen mit gelösten Gastsubstanzen führen abschließend zu einigen allgemeinen Bemerkungen über die Entstehung der einseitigen Chiralität der Biosphäre, wie wir sie heute beobachten können.

Die Händigkeit oder Chiralität ist eine Eigenschaft, die auf allen Organisationsstufen der Materie auftritt. Vom Elementarteilchen bis zur Spiralgalaxie, überall existieren Paare von Objekten, die sich nur in dem Verhältnis von Bild und seinem Spiegelbild unterscheiden

Die Eigentümlichkeit der belebten Natur ist, daß die hier vorkommenden chiralen Moleküle nicht in racemischen Mischungen auftreten, sondern nur in einer der beiden reinen enantiomeren Formen. So findet man in Lebewesen (fast) nur Aminosäuren der L-Serie, (fast) nur Zucker der D-Serie, beide bilden in ihren polymeren Formen (α -Helix bzw. DNS) Rechtsschrauben. Diese Asymmetrie der Biomoleküle ist beim Menschen von genau der gleichen Art wie im primitivsten Einzeller, weshalb man annimmt, daß die Entscheidung für diese irdische Form der Asymmetrie sehr früh während der Evolution fiel. Damit aber wird die Frage nach der Entstehung der einseitigen Chiralität eng verknüpft mit dem Problemkreis der Entstehung des Lebens überhaupt, und man erhofft sich von der Forschung nach dem Ursprung der Asymmetrie einen Schlüssel zur Aufklärung der Frage, wie vor etwa vier Milliarden Jahren die Schwelle von chemischer zu biologischer Evolution überschritten wurde.

Hat sich die Chiralität der Biomoleküle rein zufällig in der Evolution herausgebildet, oder ist sie durch Naturkräfte vorherbestimmt?

Dies ist ein alter wissenschaftlicher Streit, der vielleicht erst dann endgültig entschieden ist, wenn die Händigkeit etwaiger außerirdischer Lebewesen untersucht ist.

Hier soll an der Arbeitshypothese festgehalten werden, daß die irdische Entwicklung determiniert, d.h. nicht dem Zufall überlassen verlaufen ist, - und die vorliegende Arbeit soll unter anderem einen Beitrag zur Frage liefern, welche Kräfte für die allgegenwärtige gebrochene Spiegelbildasymmetrie der Natur verantwortlich waren.

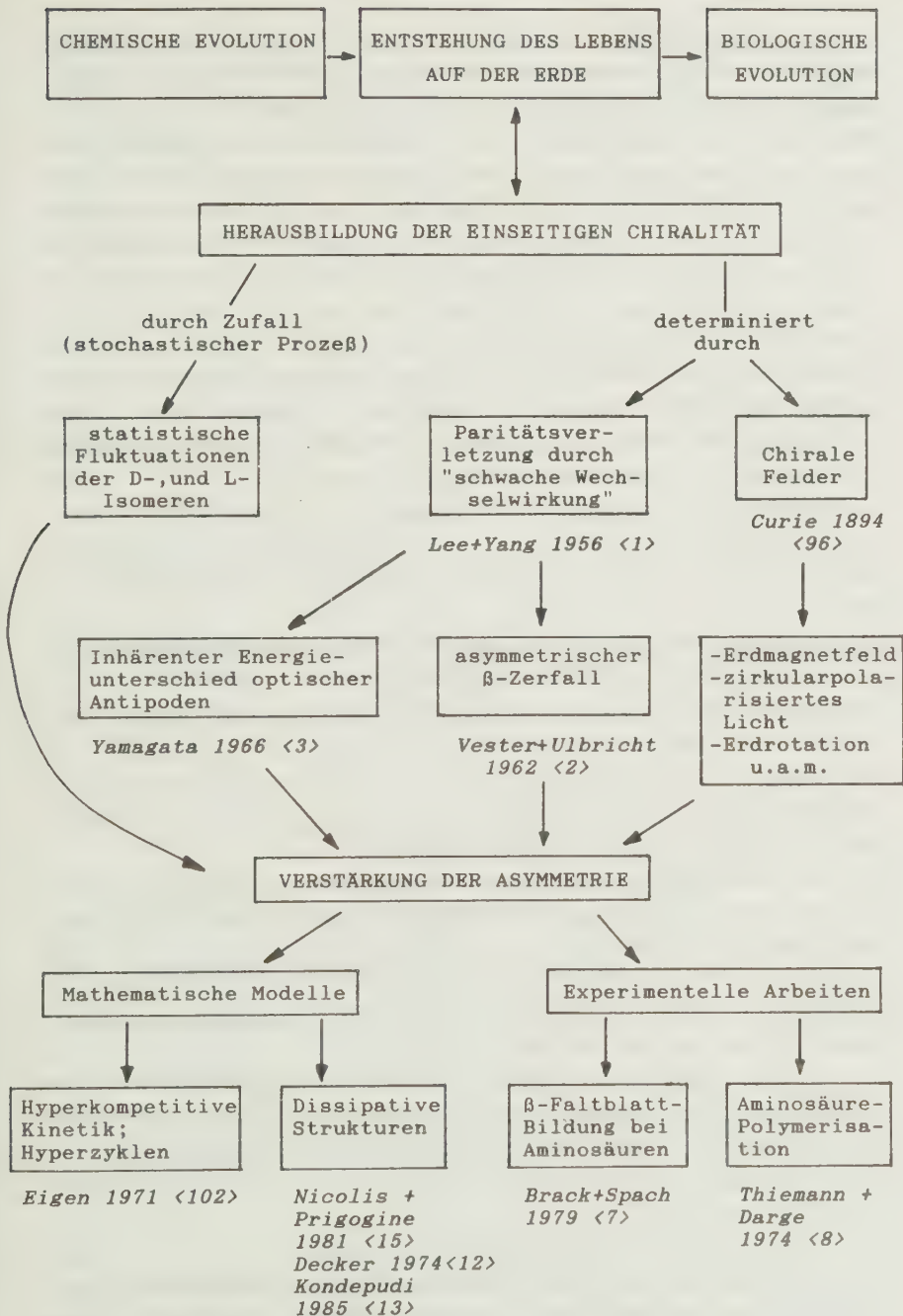


Abb 1: Wichtige Stichworte und einige wichtige Autoren zur Entstehung des chiralen Ungleichgewichtes auf der Erde.

Die wissenschaftliche Diskussion auf diesem Gebiet konzentriert sich im Moment auf die im Jahre 1956 erfolgte Entdeckung, daß die Materie selbst inhärent asymmetrisch ist <1>. Verantwortlich dafür ist die "Schwache Wechselwirkung" zwischen den Elementarteilchen innerhalb der Atome, die z.B. dazu führt, daß beim β -Zerfall eines Atoms vorwiegend *linkshändige* energiereiche Elektronen entstehen (Spinvektor entgegengesetzt zur Flugrichtung), die wiederum in Wechselwirkung mit Materie links zirkular polarisierte Bremsstrahlung erzeugen <2>. Entstehen bei einem Kernzerfall jedoch die den Elektronen entsprechenden Antiteilchen, die Positronen, so sind diese rechtshändig polarisiert. Für chemische Prozesse spielen nur die Elektronen eine Rolle, so daß diese sogenannte Paritätsverletzung Konsequenzen auch für Biomoleküle hat:

Der Grundsatz, daß Enantiomere immer genau die gleiche Energie beinhalten, ist falsch <3>. So ist der wahre Antipode z.B. des D-Glycin nicht das L-Glycin, sondern das Antimaterie L-Glycin!

Zur Zeit werden die paritätsverletzenden Energiedifferenzen (PVED) wichtiger Enantiomerenpaare berechnet. Tranter <4; 5> behauptet, daß gerade die natürlichen Stoffe, also Aminosäuren der L-Serie und Zucker der D-Serie, etwas stabiler als ihre Antipoden sind. Die Energiedifferenz beträgt allerdings nur etwa 10^{-17} kT, offenbar viel zu wenig, um die beobachtete Händigkeit der belebten Natur zu erklären.

Eine der wichtigsten damit zusammenhängenden Fragen ist daher die nach der Verstärkung enantiomerer Überschüsse, dazu liegen experimentelle Ergebnisse vor. Durch Kristallisation <6>, Polymerisation von Aminosäuren <7; 8>, und von Nukleotiden <9> erzwingt die makroskopische Struktur des Polymeren den bevorzugten Einbau nur eines Enantiomeren, bzw. wird durch Anwesenheit des Antipoden die Bildung des Polynukleotids gehemmt. Das heißt, ist erst einmal ein enantiomerer Überschuß entstanden, der genügend weit über den natürlichen Fluktuationen liegt, so führt die weitere Entwicklung zwangsläufig zu optisch reinen Biomolekülen!

Im kritischen Bereich, bei extrem geringen enantiomeren Überschüssen, fehlen eindeutige experimentelle Ergebnisse. Dazu wurden aber zahlreiche mathematische Modelle entwickelt <10,11

12,13,14,>), die sich alle an die von **Onsager** beschriebene und von **Prigogine** weiterentwickelten Prozesse fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes <15> anlehnen. Dabei sorgen autokatalytische Schritte und das Durchlaufen von Bifurkationspunkten für die Selektion und Akkumulation eines Enantiomeren.

Neben der sehr kleinen, symmetrieverletzenden Schwachen Wechselwirkung gibt es auf der Erde - zumindest zeitweilig und lokal - einige andere chirale Kräfte, die wahrscheinlich auf die Evolution eingewirkt haben. Dazu wurden viele Vorschläge gemacht:

- Katalyse an l-Quarz, es soll mit mindestens 1% Überschuß in natürlichen Kristallen vorkommen <16>
- Zirkularpolarisiertes Licht entsteht bei Sonnenaufgang (linkshändig) und bei Sonnenuntergang (rechtshändig) <17>
- Zirkularpolarisiertes Licht durch schrägen Einfall des Sonnenlichtes in den Bereich des Erdmagnetfeldes <17,18,105>
- Rotation + Gravitation (Erddrehung, Strudel) <19,20>
- Erdmagnetfeld zusammen mit unterschiedlicher Land/Wasser Verteilung auf der Erdkugel <21>
- Erdmagnetfeld + Gravitationsfeld <22>
- Erdmagnetfeld + elektrisches Feld <23,24>
- Erdmagnetfeld + anisotrope Strukturen <25>
- Polarisierte kosmische Strahlung oder natürliche irdische Radioaktivität <26>

Alle diese Einflüsse sollen chirale Felder bilden und so eine Absolute Asymmetrische Synthese ermöglichen, also die Produktion enantiomerer Überschüsse ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Hilfsreagenzien (ein Vorhaben, das in der traditionellen



Chemie als unmöglich gilt). Eine Übersicht der experimentellen Bemühungen auf diesem Gebiet gibt **Nordén** <27>.

Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen kann vorab entschieden werden, ob ein Feld oder eine Feldkombination chiralen Charakter hat, also zwischen enantiomeren Molekülen energetisch unterscheiden kann (siehe Kap. 3.2). Allerdings werden diese Kriterien in der Literatur konträr diskutiert und interpretiert, sodaß hier offenbar noch ein großer Freiraum für verschiedene experimentelle und theoretische Ansätze bleibt.

In dieser Arbeit wird als chirales Feld die Kombination aus statischem Magnetfeld und dazu parallel eingestrahlem Licht gewählt, und eine wichtige Frage ist, ob die Asymmetrie dieser Kombination ausreicht, um sie in chemischen Reaktionen innerhalb des Feldes meßbar zu konservieren. Es sollen hier also prochirale Ausgangsstoffe in einem solchen Feld zu chiralen Produkten umgesetzt werden, wobei man grundsätzlich enantiomere Überschüsse erwarten kann.

Geeignete Testreaktionen müssen einige Kriterien erfüllen:

- 1) Da das Licht eine entscheidende Rolle spielt, sollten es Photoreaktionen sein
- 2) Der Einfluß von Magnetfeldern ist besonders groß bei solchen Reaktanden, die zumindest im Übergangszustand ein same Elektronen besitzen (paramagnetische Reaktionspartner)
- 3) Enantiomere Überschüsse sollen durch den Zirkular-Dichroismus nachgewiesen werden, daher müssen die Endprodukte große spezifische Elliptizitäten aufweisen, oder andere Vorteile für diese Meßmethode bieten.

Schließlich wurden aufgrund obiger Kriterien mit der Hexahelicensynthese und der Inversion des Trioxalatochromat(III) zwei

Photoreaktionen ausgewählt, die unter verschiedenen Bedingungen im konstanten Magnetfeld untersucht werden, mit besonderem Augenmerk auf den möglicherweise asymmetrischen Verlauf im chiralen Feld.

Ein zweiter Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einer anderen chiralen Umgebung, in der ebenfalls die gleichen Photoreaktionen untersucht werden: ein Flüssigkristall aus dem Detergenz Tween 80 im Gemisch mit Wasser.

Dieser ist nach **Hatano et.al.** <28> in seiner übermolekularen Struktur chiral, zeigt also makroskopische Helikalität, die von den gelösten Edukten und Produkten der untersuchten Reaktionen durch Interkalation oder Anlagerung teilweise übernommen werden kann. In einer solchen anisotropen, viskosen Matrix laufen die betrachteten Reaktionen mit anderer Kinetik, Ausbeute und anderer Produktzusammensetzung als in normaler Lösung ab; die Einzelheiten einer solchen Reaktion in chiraler Umgebung sollen untersucht werden, wiederum mit besonderer Berücksichtigung etwaiger enantiomerer Überschüsse.

Das System Tween 80/Wasser selbst ist erst unvollständig beschrieben <29>, deshalb werden in den Kapiteln 3.4 und 4.1 einige Experimente zur näheren Charakterisierung beschrieben. Überwiegend geht es dabei um den orientierenden Einfluß der flüssigkristallinen Struktur auf eingeschlossene Gastmoleküle.

Der flüssige Kristall bildet einen Übergang zwischen physikalischem, chiraalem Feld und einfacher Lösung mit "chemischer" Wechselwirkung.

Tatsächlich wurde beim Tween 80/Wasser festgestellt <30>, daß der "flüssigkristall-induzierte Zirkulardichroismus" (LCICD), der als Maß für die chirale Verzerrung oder Anordnung dient (siehe Kap. 3.4.2), eine ganz ähnliche Spektrenform aufweist wie der Magnetische Zirkulardichroismus (MCD) der gelösten Substanzen allein. Unsere Vermutung war daher, daß die Beeinflussung der Reaktanden durch das Magnetfeld einerseits, und durch den Flüssigkristall andererseits sich nicht ganz unähn-

lich sind und in beiden Fällen zu enantiomeren Überschüssen führen sollten.

Ein weiterer Berührungspunkt von Magnetfeld und flüssigkristalliner Matrix ist die direkte Umorientierung der Wirtsmoleküle durch das Feld $\langle 31 \rangle$, und damit auch die Lageänderung der eingeschlossenen Gastmoleküle, die nun anderen Reaktionsbedingungen unterliegen können.

Schließlich ist bekannt, daß schon geringe Mengen optisch aktiver Stoffe in nichtchiralen Flüssigkristallen makroskopische Helikalität induzieren können $\langle 32 \rangle$, die unter Umständen wesentlich stärkere optische Aktivität hervorruft, als die Stoffe in isotroper Lösung $\langle 33 \rangle$. Dies bietet eine Möglichkeit zur Verstärkung der Chiralität.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen und der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit soll ein Ansatz entwickelt werden, der einen möglichen Mechanismus zur Bildung und Verstärkung der heute zu beobachtenden einseitigen Händigkeit auf der Erde darstellt.

3. EINFÜHRUNG

3.1 Die Wirkung eines statischen Magnetfeldes

Lange Zeit war die Wirkung eines statischen Magnetfeldes auf den Gang chemischer Reaktionen umstritten. Seit etwa 1970, als Modelle und Experimente zur sogenannten "chemical induced dynamic nuclear polarisation" (CIDNP) entwickelt wurden, gibt es zahlreiche Publikationen, die mit reproduzierbaren Ergebnissen den Feldeinfluß auf chemische wie auf biologische Systeme nachweisen und begründen.

Prinzipiell kann man vier magnetische Effekte unterscheiden:

- 1) Orientierung ferromagnetischer Partikel, auch biologisch synthetisiertes Magnetit in einigen Bakterien, in Bienen, Tauben usw.
- 2) Bildung eines elektrischen Feldes und daraus resultierender Stromfluß bei Bewegung geladener Partikel durch das Magnetfeld (Hall-Effekt)
- 3) Änderung der Zwischenprodukte bei Photoreaktionen durch Zeeman - Aufspaltung der Spinzustände oder Änderung der "Hyperfein-Aufspaltung"
- 4) Orientierung von magnetisch anisotropen Molekülen oder Zellkompartimenten

Auf molekularer Ebene ist hier zunächst der Zeeman-Effekt zu nennen. Dabei wird die Entartung angeregter Triplettzustände durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben, die einzelnen Spinzustände des Moleküls besitzen damit unterschiedliche Energie. Außerdem erfordert die Elektronenanregung nun prinzipiell zirkularpolarisiertes Licht (cpl), wodurch sich der eng verwandte Faraday-Effekt und damit auch der MCD erklärt, bei denen eine cpl-bestrahlte Probe im zum Licht parallelen Magnetfeld links-cpl und rechts-cpl in verschiedenem Maße absorbiert.

Führt solch ein angeregter Triplettzustand zu chemischen Reaktionen, kann der Feldeinfluß auch durch unterschiedlichen Ausbeuten nachgewiesen werden.

So führen bereits Felder ab etwa der Stärke des Erdmagnetfeldes von $5 \cdot 10^{-5}$ T (Tesla) zu Spinausrichtung und Präzession der Elektronen. Einsame Elektronen in unterschiedlicher chemischer Umgebung präzessieren dabei unterschiedlich schnell, wodurch Singulett/Triplett - Vermischung eintritt und so die Le-

bensdauer des ursprünglichen Singulett - Radikalpaares verkürzt wird (Abb. 2).

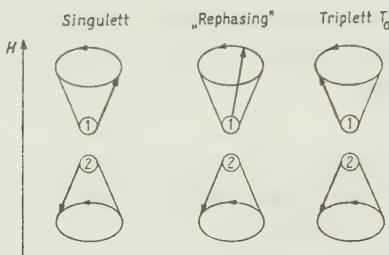


Abb. 2: Zwei einsame Elektronen (1 und 2) präzessieren im äußeren Magnetfeld unterschiedlich schnell, sodaß im allgemeinen die Vektorsumme der beiden Spins ungleich Null ist. Dies entspricht einem Triplettzustand, das Feld fördert also den S_1-T_0 - Übergang. Bild aus <34>

Das Triplett (T) führt aber zu sog. "escape"-Produkten, der Singulett (S)-Zustand zu sog. "cage"-Produkten, so daß im Magnetfeld mit normalerweise vermehrten "escape"-Produkten gerechnet werden kann. <35 bis 39>

Bei schwachen Feldern bis 0,1 T überwiegt der "hfi"-Mechanismus (hyperfine interaction: die Kopplung des radikalischen Elektronenspins mit benachbartem Kernspin; " S_1/T - Vermischung"). Im stärkeren Magnetfeld ($>0,1$ T) dominiert der " Δg "-Mechanismus (unterschiedlicher Landé-Faktor g ; führt zu unterschiedlicher Präzessionsfrequenz der beiden Radikale; "rephasing": S_1/T_0 -Vermischung).

Das Zusammenspiel beider Mechanismen führt also zu verändertem Singulett/Triplett - Gleichgewicht im Magnetfeld und damit u.U. zu einem Reaktionsverlauf, der verschieden ist von demjenigen ohne Einfluß des Magnetfeldes.

Ein ganz anderer hier zu diskutierender Effekt des Magnetfeldes ist die Orientierung der Materie aufgrund Diamagnetischer Anisotropie. Die Suszeptibilität eines gegebenen Mole-

küls ist in der Regel nicht in jeder Raumrichtung gleich, so daß im Prinzip eine solche Orientierung im äußeren Feld eingenommen wird, die gemäß der Lenzschen Regel das lokale Feld minimiert.

Relativ stark sollten diese Orientierungen durch den Ringstromeffekt bei Aromaten auftreten (Abb. 3), reichen aber bei kleinen, isolierten Molekülen nicht aus, um gegenüber der thermischen Bewegung eine bevorzugte Raumorientierung zu schaffen.

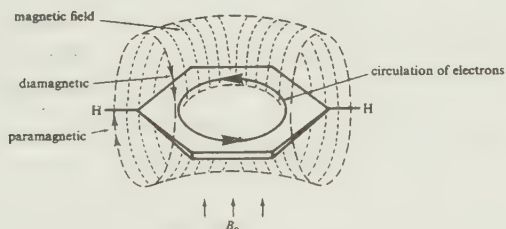


Abb. 3: Der "Ringstrom" bei Aromaten wird durch ein äußeres Magnetfeld induziert. Durch diese magnetische Anisotropie könnte sich theoretisch das ganze Molekül quer zum äußeren Feld so orientieren, daß dies dem lokalen Feld entgegengesetzt ist. Bild aus <40>.

Obwohl der Orientierungseffekt mit dem Quadrat der Feldstärke ansteigt, wurde berechnet <41>, daß z.B. die Ausrichtung einer aromatischen Aminosäureseitenkette ein Feld von mindestens 1000 T erfordert, das ist etwa 1000 mehr als das Feld unseres Elektromagneten und zur Zeit technisch nicht realisierbar.

Günstiger verhalten sich sehr große Moleküle und besonders Aggregate, deren einzelne Moleküle von vornherein parallel angeordnet sind, denn dadurch addieren sich ihre diamagnetischen Suszeptibilitäten und deren Anisotropie. Magnetische Ausrichtung findet man daher bevorzugt bei Kristallen (z.B. NiSO_4 oder Mg_2SO_4 kristallisieren im Feld anders aus als ohne Feld <42>), in Flüssigkristallen sowie entsprechenden Aggregaten aus Biochemie und Biologie, etwa Nukleinsäuren <43>, Membranen <44,45>, und einigen weiteren Zellkompartimenten.

Auf physiologischer Ebene wurden ebenfalls zahlreiche Magnetfeldeinflüsse gemessen. So gilt inzwischen als gesichert, daß viele Enzymreaktionen feldabhängig sind <46>.

Welche der oben angeführten Mechanismen im einzelnen bei der biologischen Wirkung von Magnetfeldern eine Rolle spielen, ist ungeklärt, die Einflüsse in Tier- und Menschenexperimenten sind in einem Handbuch referiert <47>.

3.2 Absolute Asymmetrische Synthese

Eine absolute asymmetrische Synthese verschiebt racemische Gleichgewichte, ohne optisch aktive Ausgangsstoffe zu verwenden. Dabei soll dieser Begriff hier in seiner weiteren Auslegung benutzt werden, also nicht nur Synthese umfassen, sondern auch Zersetzungen, Isomerisierungen usw., kurz alle chemischen Prozesse, die schließlich enantiomeren Überschuß erzeugen. Die absolute asymmetrische Synthese im Magnetfeld wurde schon mehrmals versucht, z.B.:

- **Boyd** 1896: Reduktion von Benzoylameisensäure zu Mandelsäure im Magnetfeld (kein Effekt) <48>
- **Radulescu + Moga** 1939: Ringschluß zu Spiranen durch Bromierung im Magnetfeld (optisch aktiv) <49>
- **Gerike** 1975: verschiedene thermische Reaktionen im Magnetfeld und elektrischen Feld (z.T. optisch aktiv) <23>

- **Dougherty** 1980: Wiederholung der Gerike-Arbeiten plus neue thermische Reaktionen im Magnetfeld (optisch aktiv) <22>
- **Stöbel** 1985: Wiederholung der Isophoron-Epoxidierung von Gerike und Dougherty (kein Effekt) <50>

Ein dem hier vorgestellten ähnlichen Versuchsaufbau eines statischen Magnetfeldes mit parallel zum Feld eingestrahltm Licht ist erst einmal beschrieben worden <49>, aber der dort beobachtete optische Überschuß konnte von anderen Autoren nicht reproduziert werden <51>. Ebenso gab es auch bei allen anderen Versuchen zur absoluten asymmetrische Synthese keine unumstritten positiven Resultate <27>, wenn man von der Wirkung zirkularpolarisierten Lichtes absieht <52>.

Eine symmetrieverletzende Beeinflussung der beobachteten Reaktion muß bei absoluten asymmetrischen Synthesen durch ein physikalisches Feld in der Umgebung hervorgerufen werden.

Hilfreich für die Beurteilung, ob ein Feld chiralen Charakter besitzt, bietet das "PT"- Theorem von **Wigner** <53>, ein Gesetz aus der Elementarteilchenphysik (dies mußte später zum "CPT"- Theorem ausgeweitet werden, um die "Schwache Wechselwirkung" zu berücksichtigen <54>). Wigners Prinzip stellt fest, daß ein elementarer Prozeß dann möglich sein muß, wenn dieser aus einem bereits nachgewiesenen Prozeß durch Punktspiegelung (Paritätsoperator $\hat{P}$), und Prozeßumkehr (Zeitumkehroperator $\hat{T}$) hervorgeht. Man wendet also die Operationen $\hat{P}$ und $\hat{T}$ auf ein gegebenes Feld an und vergleicht dann das transformierte Feld mit der Ausgangssituation, seinem Raum/Zeit - Spiegelbild. Nur wenn sich beide Felder unterscheiden, liegt ein "chirales Feld" vor, in dem enantiomere Moleküle unterschiedliche Energie besitzen sollten.

Es soll hier also die Frage untersucht werden, ob das Erdmagnetfeld zusammen mit parallel eingestrahltm Licht prinzipiell zwischen Enantiomeren unterscheiden kann:

Dazu werden der Charakter des magnetischen Feldvektors $\vec{B}$ als auch des Lichtvektors $\vec{E}$ untersucht, ebenso wie die Wirkung der Operatoren $\hat{P}$ und $\hat{T}$ auf diese Vektoren.

a) Das Magnetfeld wird durch einen sogenannten axialen Vektor gekennzeichnet. $\vec{B}$ entspricht einem Drehmoment, weil das Feld durch kreisende Ladungen entsteht. Die Zeitumkehr $\hat{T}$ kehrt demnach die Richtung von $\vec{B}$ um, denn die Ladung kreist jetzt andersherum. Im Gegensatz dazu werden axiale Vektoren von der Paritätsoperation $\hat{P}$ nicht beeinflusst (Vektoren 1 und 1' in Abb. 4). Abb. 4 ersetzt zur Verdeutlichung die Punktspiegelung durch die Spiegelebene σ , die bei dieser Anordnung die gleiche Wirkung hat.

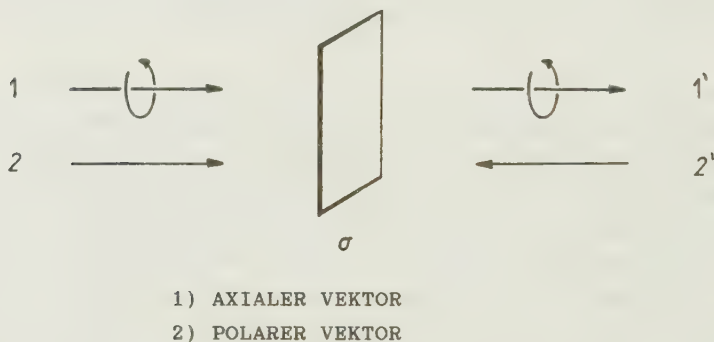


Abb. 4: Wirkung der Paritätsoperation $\hat{P}$ (hier verdeutlicht durch die Spiegelebene σ) auf axiale Vektoren, z.B. Magnetfeld, Erdspin u.a., sowie polare Vektoren, z.B. Licht, elektrisches Feld, Gravitation u.a.

b) Das Licht stellt einen sogenannten polaren Vektor dar, der von $\hat{P}$ gespiegelt wird (Vektoren 2 und 2' in Abb. 4), $\hat{T}$ kehrt hier ebenfalls die Lichtachse um.

Die Ausführung von $\hat{P}$ und $\hat{T}$ gibt dann gemäß Abb. 5 Aufschluß über die potentielle Chiralität der betrachteten Feldkombination, wobei M das vom Feld beeinflusste Molekül, und M* das Enantiomere darstellt.

Dabei zeigt ein Feld aus Licht, das parallel durch ein Magnetfeld läuft, chiralen Charakter; ein Umpolen des Magneten oder Umkehr der Lichtausbreitung stellt den optischen Antipoden dar.

$$(M, \vec{B}, \vec{L}) \hat{P} (M^*, \vec{B}, -\vec{L}) \hat{T} (M^*, -\vec{B}, \vec{L})$$

Abb. 5: Durch Paritäts-, und Zeitumkehr vermittelter Übergang von einem Feld, das gebildet wird durch Lichtstrahlen $\vec{L}$ in Richtung eines Magnetfeldes $\vec{B}$, zum optischen Antipoden. Dies ist verschieden vom Ausgangszustand des Feldes, hier kann also zwischen den beiden enantiomeren Molekülen M und M^ energetisch unterschieden werden. Die chirale Kraft dieser Feldkombination wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.*

Die Idee, genau diese Feldkombination zur absoluten asymmetrischen Synthese zu verwenden, wurde unabhängig und parallel zur vorliegenden Arbeit theoretisch bearbeitet.

Barron <55> bestätigt die oben aufgeführten Symmetriebetrachtungen und entwickelt ein neues Chiralitätskonzept, wobei diese Feldkombination zur Kategorie "wahre Chiralität" gehört, in der ein enantiomerer Überschuß selbst bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes erzielbar sein müßte.

Wagnière + Meier <56> postulieren einen kleinen Unterschied der Absorptionskoeffizienten chiraler Moleküle im starken Magnetfeld. Bemerkenswert ist dabei, daß die Polarisation des Lichtes völlig unbedeutend ist, wodurch sich dieser Effekt vom bekannten Faradayeffekt (MCD) unterscheidet.

Vielfach wurden in der Literatur Ansätze veröffentlicht, in denen das Magnetfeld mit parallelem oder gar senkrechtem elektrischen Feld oder auch der Gravitation kombiniert wird, um chirale Effekte zu erzielen. Symmetriebetrachtungen der hier aufgeführten Art zeigen jedoch, daß in keinem dieser Fälle "wahre chirale" Felder vorliegen.

3.3 Die Testreaktionen

3.3.1 Die Hexahelicensynthese

Das Hexahelicen ist ein all-Benzol-Helicen und wurde erstmals 1956 in einem 12-stufigen Prozeß synthetisiert <57>. Wesentlich eleganter gelang die Helicensynthese ab 1968 durch Photozyklisierung der 1,2-Diarylethylen-Vorstufen <58>, bevor 1971 durch Einsatz von zirkularpolarisiertem Licht eine asymmetrische Synthese mit enantiomerem Überschuß erzielt wurde <59,60>.

Dabei wird eine Lösung von 1-(β -naphthyl)-2(3-phenanthryl)ethylen (cis I, trans II) in Gegenwart der Oxidantien Jod und Luftsauerstoff mit UV-Licht bestrahlt, dadurch entsteht Benzo[a]-naphtho[1,2-h]anthracen (VI) als "Hauptprodukt", und phenanthro[3,4-c]phenanthren, das gewünschte Hexahelicen (IV) (Abb. 6)

Durch Rotation um die beiden Einfachbindungen der Vorstufen sind zwei weitere Produkte denkbar, wurden aber in der Praxis nie beobachtet <61>.

Von Studien am Stilben, der Stammverbindung der Helicenvorstufen, sind nähere Einzelheiten dieses Reaktionstyp bekannt <62>.

In verdünnten Lösungen ($\leq 10^{-2}$ M) verläuft die Photozyklisierung gemäß Abb. 6. Der eigentlichen Umwandlung ist eine relativ schnelle cis/trans-Isomerisierung vorgelagert. Die cis-Vorstufe I geht durch UV-Bestrahlung über in einen radikalischen angeregten Singulettzustand, der dann zur Dihydroform (cis III, trans V) zyklisiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist schließlich die Dehydrierung durch Oxidationsmittel in einer Dunkelreaktion zum polykondensierten Aromaten, hier (racemisches) Hexahelicen IV und "Hauptprodukt" VI

Razemisches Hexahelicen ist ein gelber Feststoff mit dem Schmelzpunkt 230 °C, (-)-Hexahelicen schmilzt bei 270 °C <63>, MG = 308. Eine gute Übersicht der Eigenschaften der Helicene gibt **Martin** <104>.

Einige spektroskopische Daten von P-(+)-Hexahelicen*.
(Lösungen in Methanol, nach <64>):

$$\epsilon_{325} = 2,8 \cdot 10^4 \quad [l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

$$\epsilon_{314} = 3,1 \cdot 10^4 \quad [l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

$$[\theta]_{325} = + 6,47 \cdot 10^5 \quad [\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$$

$$[\theta]_{244} = - 7,12 \cdot 10^5 \quad [\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$$

$$[\alpha]_D = + 3649^\circ$$

$$\Delta\epsilon/\epsilon \approx 0,7 \% \quad (\text{Anisotropiefaktor bei 325 nm})$$

Die außerordentlich hohen optischen Drehwerte resultieren aus der inhärenten Dissymmetrie des Helicenmoleküls, es überlappt mit seinen offenen Enden und bildet so einen Helixausschnitt. Die räumliche Behinderung ist so stark, das thermische Racemisierung der Enantiomeren bei Raumtemperatur praktisch nicht auftritt.

* NACH <65> WERDEN HELIXFÖRMIGE STRUKTUREN MIT DER KONFIGURATION P (PLUS) BESCHRIEBEN, WENN SICH IHR VERLAUF IM UHRZEIGERSINN VERFOLGEN LÄßT. ANSONSTEN GILT M (MINUS).

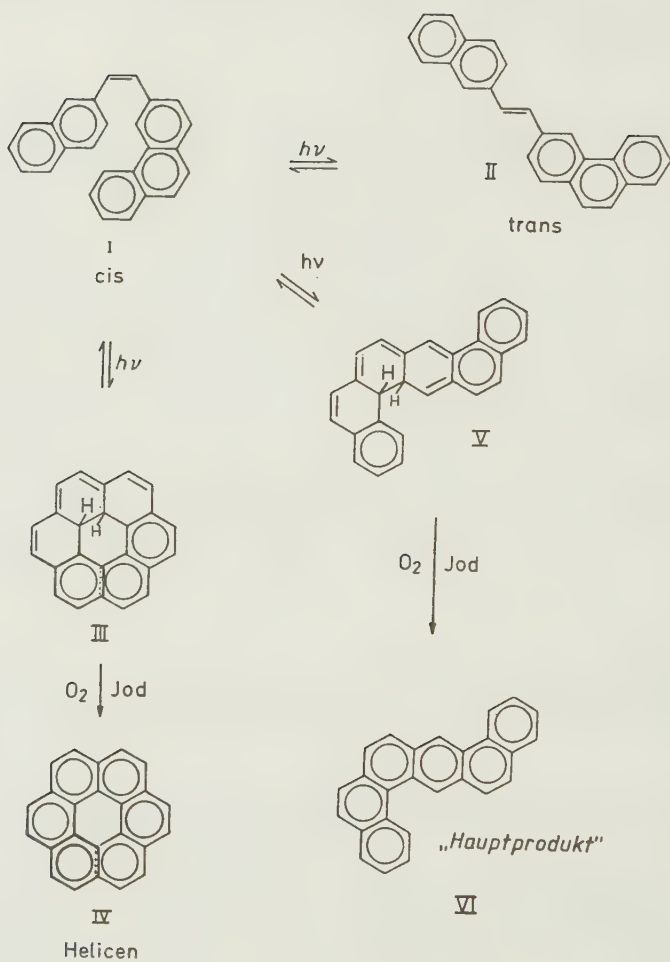


Abb. 6: Vereinfachtes Schema der photochemischen Bildung des [6]-Helicens

Die genannten Punkte lassen das Hexahelicensystem als Kandidaten für absolute asymmetrische Synthesen geeignet erscheinen, und in dieser Arbeit soll einerseits im Magnetfeld, andererseits in strukturbildenden Matrizen wie einem Flüssigkristall nach enantiomeren Überschüssen bei dieser Reaktion gesucht werden.

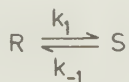
3.3.2 Die Trioxalatochromat(III)-Inversion

Stevenson + Verdieck <66,67> beschrieben 1968 die erste optische Photoumwandlung oder Photoenantiomerisierung <68>. Dabei wird eine wässrige Lösung von racemischem Kaliumtrioxalatochromat(III), $K_3[Cr(ox)_3]$, mit grünem, zirkularpolarisiertem Licht bestrahlt, wodurch die Isomerisierung des $Cr(ox)_3^{3-}$ - Ions zu enantiomerem Überschuß führt (Abb. 7).

Die zweizähnigen Oxalatliganden werden durch Licht intramolekular so umorientiert, daß diese Reaktion eine sog. optische Isomerisierung darstellt.

Der Extinktionskoeffizient für cpl ist bei den Enantiomeren verschieden, daher sind auch ihre Bildungsgeschwindigkeiten k_1 und k_{-1} verschieden, sodaß einer der beiden Enantiomeren bei Bestrahlung schließlich überwiegt.

Selbst bei 100% Zirkularpolarisation kann natürlich keine vollständige optische Reinheit erwartet werden, denn die Rückreaktion wird immer gleichzeitig mit angeregt.



In k_{-1} enthalten ist die durch Bestrahlung erzwungene Racemisierung, als auch die spontane Racemisierung, das ist der intramolekulare Ligandenaustausch durch Hydrolyse in wässriger Lösung, der erst im wasserfreien Kristall unterbunden werden kann. Diese beiden Prozesse möchte ich Photoracemisierung bzw. Autoracemisierung nennen.

Es wird bei langer Lichteinstrahlung ein photostationärer Zustand erreicht, der ein Gleichgewicht zwischen Photoenantiomerisierung und Racemisierung darstellt:

$$dC_R/dt = -dC_S/dt = -k_1 C_R + k_{-1} C_S$$

Wenn unpolarisiertes Licht verwendet wird, entspricht der photostationäre Zustand dem racemischen Gemisch.

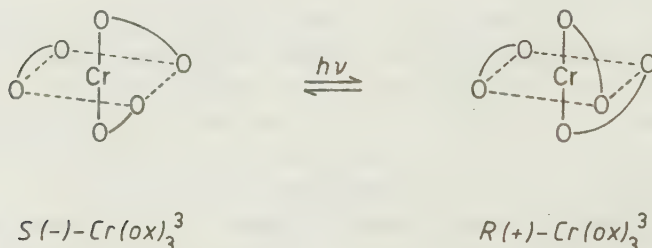
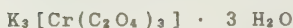


Abb. 7: $Cr(ox)_3^3-$ isomerisiert durch Lichtanregung. Mit zirkularpolarisiertem Licht (cpl) entsteht enantiomerer Überschuss.

Einige wichtige physikalische Daten:



Formelgewicht: 487,3

bildet schöne, schwarz/blau/grüne Kristalle,
ist unlöslich in Aceton, Ethanol, Tween 80, Triton N57, Triton X100.

Magnetisches Moment: $\mu_{eff} = 3,8 \text{ B.M.}$

$$\epsilon_{571} = 74 \quad [1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

$$\epsilon_{422} = 97 \quad [1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

$$[\theta]_{630} = -1914 \quad [\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$$

$$[\theta]_{552} = +9340 \quad [\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$$

$$[\theta]_{415} = -1848 \quad [\text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$$

$$[\alpha]_D = +1600^\circ$$

für R-(+)-Cr(Ox)₃

nach <69; 65>

$$\Delta\epsilon/\epsilon \approx 4,2 \% \quad \text{bei } 552 \text{ nm}$$

Die wässrige Lösung ist photochemisch stabil, die einzig auftretende Reaktion ist die optische Isomerisierung in Wasser <70; 71>, und es treten praktisch keinerlei Nebenprodukte auf (s. Kap. 4.3.1).

Im Gegensatz zum Hexahelicen ist die spezifische Elliptizität beim Cr(Ox)₃ nicht sehr groß, aber durch den günstigen Anisotropiefaktor $\Delta\epsilon/\epsilon$ kann mit relativ großen Konzentrationen gearbeitet werden, ohne daß die UV-Absorption stören würde.

Aus den genannten Gründen wurde dies paramagnetische Salz ausgewählt, um neben dem Hexahelicen im Flüssigkristall und im Magnetfeld untersucht zu werden.

3.4 Flüssigkristalle

Der flüssigkristalline oder mesomorphe Zustand der Materie ist gekennzeichnet durch Bewegung und Unordnung im molekularen Maßstab (short range disorder) wie bei Flüssigkeiten, aber einer weitreichenden Ordnung in Form von übergeordneten Strukturen wie bei kristallinen Feststoffen (long range order).

Recht gut erforscht sind dabei die sogenannten thermotropen Flüssigkristalle, die aus bestimmten Feststoffen bei Temperaturerhöhung entstehen, und deren technische Bedeutung durch vielfache Anwendung als Anzeige in Digitaluhren, Taschenrechnern usw. deutlich wird.<72;73;74>

3.4.1 Lyotrope Flüssigkristalle

Die Zweite Gruppe sind die lyotropen Flüssigkristalle, die durch Mischen eines polaren Lösemittels, meist Wasser, mit einem sogenannten "amphiphilen" Stoff entstehen. Amphiphile Moleküle enthalten zwei unterschiedlich polare Gruppen, eine hydrophile, die für die Wasserlöslichkeit verantwortlich ist, und eine lipophile, die wasserabweisend ist. Durch diesen dualen Charakter fungieren Amphiphile häufig als Lösungsmittler, wobei relativ große Mengen organischer Substanzen - an den lipophilen Teil des Amphiphils gekoppelt - in "wässrige Lösung" gebracht werden können, während sie sonst schwer löslich sind.

Für den flüssigkristallinen Charakter entscheidend ist aber die Fähigkeit zur Micell-Bildung, d.h., zur Ausbildung einer Aggregation, wobei die lipophilen Enden untereinander assoziiert sind, während die polaren Enden mit Wasser Wasserstoffbrücken bilden. (in organischen Lösemitteln umgekehrt). Dies führt je nach Konzentration zu verschiedenen Formen von Micellen. (Abb. 8)

LÖSUNG

SPHÄRISCHE MICELLEN

ASYMMETRISCHE MICELLEN

KUBISCH
(flüssigkristallin, fest)

HEXAGONAL
(flüssigkristallin, fest,
doppelbrechend)

LAMELLAR
(flüssigkristallin, weniger
fest, doppelbrechend)

KRISTALLIN

Abb. 8: Mögliche Phasen eines lyotropen Systems bei Erhöhung der Amphiphilkonzentration in Wasser. Die polaren Kopfgruppen des Tensidmoleküls schirmen die hydrophoben Reste gegen das Wasser ab. Bilder aus <100>

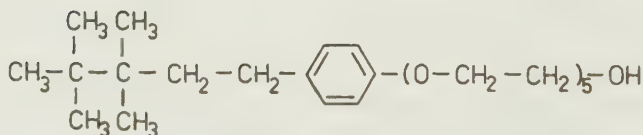
Die praktische Bedeutung der lyotropen Flüssigkristalle liegt in ihrer Fähigkeit zur Solubilisierung, woraus ihr Einsatz als Emulgatoren und Reinigungsmittel resultiert.

Auf der anderen Seite aber dienen sie in der Forschung dem Verständnis biologischer Systeme. So bildet z.B. ein Lecithin-Wasser-Gemisch lamellenartige Doppelschichten und kann so zur Simulation von Biomembranen verwendet werden.

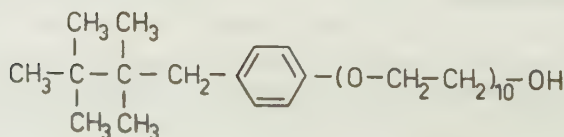
Auch an vielen anderen Stellen organischen Gewebes fand man flüssigkristallines Verhalten biologischer Makromoleküle <75>, sichtbar gemacht durch Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop.

Die drei in dieser Arbeit verwendeten Amphiphile gehören alle den **nichtionischen Tensiden**, und spezieller, den **Polyethylenglykol-Derivaten** an:

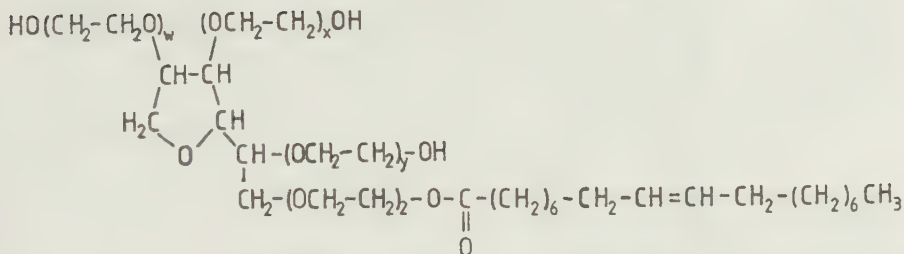
TRITON N57 = **Nonylphenol-Polyethylenglykolether n=5**
 oder **5-Äto-Nonylphenol**
 Chem.Abstr.Nr: 9016-45-9



TRITON X100 = **Octylphenol-Polyethylenglykolether n=9-10**
 oder **10-Äto-Octylphenol**
 Chem.Abstr.Nr: 9002-93-1



TWEEN 80 = **Polyoxyethylen-Sorbitan-Monooleat** $n=20$
oder **20-Äto-Sorbitan-Monooleat**
Chem.Abstr.Nr: 9005-65-6



Alle drei Flüssigkeiten bilden mit Wasser viskose, flüssig-kristalline Phasen und wurden ausgewählt, um die chirale Meso-phase des Tween 80/Wasser mit den nichtchiralen Phasen der Triton-Emulgatoren zu vergleichen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt beim Tween 80.

Gegenüber den thermotropen Mesophasen haben die lyotropen Phasen folgende Vorteile:

- 1) Gute Solubilisierung für polare wie unpolare Stoffe
- 2) die mesomorphe Form tritt schon bei Raumtemperatur auf
- 3) Transparenz
- 4) chemisch wenig reaktiv gegenüber gelösten Gastmolekülen
- 5) Modellcharakter für biologische Systeme, z.B. Membranen im wässrigen Medium

	TWEEN 80	TRITON X100	TRITON N57
technische Verwendung	Emulgator für Öl und Vitamine; Salbengrundlage; Nahrungsmittelzusatz	Wasch-, und Reinigungsmittel Emulgator	öllöslich; Waschmittel;
biologische Wirkung	wirkt auf zahlreiche Enzymsysteme hemmend bzw. stimulierend; schwach Tumorstadium hemmend	wirkt auf zahlreiche Enzymsysteme; spermizid	?
LD 50 (Ratte) in g/kg Körpergewicht	37 bis 60	1,9	?
HLB-Zahl (Maß der Hydrophilie)	15,0	13,5	10,0
kritische Micellbildungskonzentration in g/l Wasser	0,06	0,16	?
ungefähres Molekulargewicht	1300	650	440
höchste Viskosität des Wasser-Gemisches in Verh. Tensid/Wasser*)	1,85	0,85	0,26
berechnete Hydratstruktur der verwendeten Mesophase Poly-?-Hydrat*)	1,5	4,0	1,6
Art der Mesophase mit Wasser *)	chiral smektisch?	hexagonal	lamellar

Tab(1) einige Eigenschaften der drei verwendeten Tenside bzw. Tensid/Wasser-Gemische. Alle Angaben nach **Schönfeld** (101), *): diese Arbeit. Die Anzahl im Polyhydrat gibt das stöchiometrische Verhältnis von Wassermolekülen zu Sauerstoffatomen im Tensidmolekül an.

3.4.2. Das Tween 80/Wasser - System

Die meines Wissens bislang einzige Abhandlung über die Phase von Tween 80/Wasser als **Flüssigkristall** stammt von **Hatano et.al** 1982; <28;29;30;76>. Sie beschreiben das System als "verdrillt smektisch" (twisted smectic C) mit makroskopischer Helikalität (Abb.9)

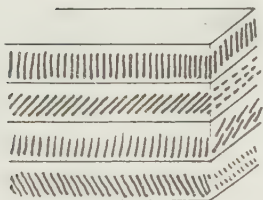


Abb. 9: von **Hatano** vorgeschlagene Struktur von Tween:Wasser 1:1. Die länglichen Tween 80 - Moleküle bilden smektische Schichten. Jede ist gegenüber der nächsten verdreht, so daß - senkrecht durch alle Schichten betrachtet - eine helikale Überstruktur erzeugt wird. (Wasser ist nicht eingezeichnet).

Einerseits bietet die geordnete Ausrichtung von Gastmolekülen im flüssigen Kristall die Möglichkeit, verschieden orientierte Elektronenanregungen in einem solchen Molekül spektroskopisch zu untersuchen (Spektroskopie mit linearpolarisiertem Licht <77;78>), andererseits ist vor allem die Induktion von Chiralität bei nichtchiralen Gastmolekülen Gegenstand der vorliegenden Arbeit am Tween80/Wasser-System.

Durch die inhärente optische Aktivität des Tween-Moleküls sollen die einzelnen smektischen Schichten so gegeneinander verdreht sein, daß die Moleküllängsachsen - quer durch alle Schichten betrachtet - Teile einer **Linkshelix** bilden. Hatano et. al. lösen im Tween-Flüssigkristall nichtchirale Substanzen wie z.B. Biphenyl, und finden induzierte Chiralität in Form von Biphenyl-CD-Banden. Sie interpretieren dies durch den Typ 2 der folgenden drei Mechanismen:

Wird eine achirale Substanz in einem chiralen, helixbildenden Lösemittel gelöst, so führt dies bei genügend starker Wechselwirkung zu optisch aktivem Verhalten der gelösten Moleküle.

Die Wechselwirkung kann auf drei verschiedene Arten zum CD-Effekt führen:

- 1) chirale Verzerrung des Gastmoleküls durch Dimer-Bildung mit einem Wirtsmolekül
- 2) Interkalation in die Wirtshelix mit chiraler Verzerrung des Gastmoleküls, hier am Beispiel des Biphenyls
- 3) Interkalation in die Wirtshelix ohne chirale Verzerrung des einzelnen Gastmoleküls, aber helikale Anordnung übereinander. Abb.10.

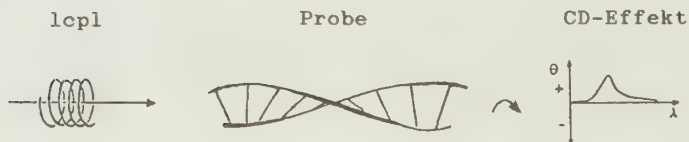
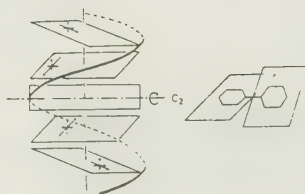


Abb. 10: Sind die absorbierenden Chromophore z.B. in einer Rechtsschraube hintereinander angeordnet, absorbieren sie bevorzugt zirkular polarisiertes Licht des gleichen Drehsinns, hier $lcp1^*$. Daraus resultiert ein CD-Effekt, obwohl die einzelnen Chromophore nicht chiral sein müssen.

* LEIDER WIRD DAS ZIRKULAR POLARISIERTE LICHT AUS HISTORISCHEN GRÜNDEN DANN ALS RECHTSDREHEND BEZEICHNET, WENN ES BEIM LAUF ZUM BETRACHTER IM UHRZEIGERSINN DREHT. DER DREHSINN ALLER ANDEREN HELICES WIRD DAGEGEN DANN ALS RECHTSGÄNGIG BEZEICHNET, WENN MAN DIE SCHRAUBE VOM BETRACHTER WEG IM UHRZEIGERSINN VERFOLGEN KANN. DARAUSS FOLGT: LINKS ZIRKULARES LICHT BILDET EINE RECHTSHLIX!

Bei Flüssigkristallen sind die übermolekularen Wechselwirkungen 2) und 3) besonders ausgeprägt.

Dieser sogenannte LCICD (Flüssigkristall-induzierter Circular-Dichroismus) ist bei den thermotropen, cholesterischen Flüssigkristallen bekannt<72>, bildet aber für lyotrope Systeme dieser Art und Größe eine Neuheit, bisher war das Auftreten makroskopischer Helikalität bei dieser Stoffklasse auf flüssigkristalline Polypeptide beschränkt.<79>

Unabhängig von einem solchen zirkularen Effekt tritt bei allen anisotropen Proben ein sogenannter linearer Dichroismus auf, denn hier ist die Absorption einfallenden Lichtes von dessen Schwingungsrichtung abhängig ist (Abb.11). Dadurch werden z. B. CD-Messungen gestört.

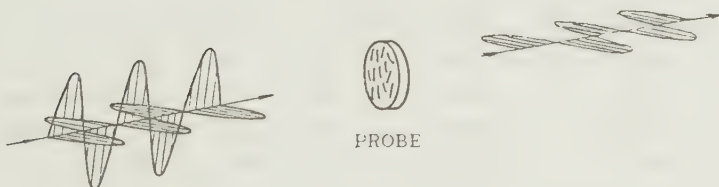


Abb. 11: Überwiegend in eine Richtung orientierte Probenmoleküle absorbieren bevorzugt Licht einer bestimmten Schwingungsrichtung, was dann von Bedeutung wird, wenn das Meßlicht nicht zu 100% cpl ist. (linearer Dichroismus). Da jedes heute verfügbare CD-Gerät gewisse lineare Anteile im Meßlicht besitzt, kann dieser Effekt bei anisotropen Proben zu Störsignalen führen, die größer sind als die normal zu erwartenden CD-Signale.

Der Lineare Dichroismus (LD) ist definiert als Absorptionsdifferenz von zwei senkrecht zueinander schwingenden, linear polarisierten Lichtstrahlen:

$$LD = A_{\parallel} - A_{\perp}$$

In zwei Grenzfällen ist dieser lineare Effekt bei CD-Messungen völlig ohne Bedeutung:

- 1) wenn eine isotrope Probe vorliegt
- 2) wenn das einfallende Licht exakt zirkular polarisiert ist und der Detektor unabhängig von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes arbeitet.

Leider produzieren alle heutzutage zur Verfügung stehenden CD-Spektrophotometer nicht völlig zirkulares Licht, und zusätzlich hat kein Detektor eine völlig isotrope Verstärkungsscharakteristik $\langle 80 \rangle$, sodaß dem realen CD_R beim Vermessen anisotroper Proben grundsätzlich ein linearer Anteil überlagert ist, durch den auch der beobachtete, *scheinbare* CD-Effekt (CD_{app}) abhängig von der Küvettenstellung im Gerät wird:

$$CD_{app} = CD_R + \text{linearer Anteil}$$

Deshalb werden seit einiger Zeit hinsichtlich des diskutierten LD-Signals unkorrigierte CD-Messungen an anisotropen Proben kritisiert $\langle 80; 81 \rangle$.

Verschiedene Autoren versuchen, den linearen Anteil des CD-Effektes durch Rotation der Küvette um die Lichtachse zu be-

stimmen, man erwartet eine 1π -Periodizität der Winkelabhängigkeit:

$$CD_{app} = \cos(2\alpha)$$

mit α = Drehwinkel der Küvette
(vergleiche Abb. 26, Seite 45)

Theoretisch genügt es also, den CD_{app} bei zwei Winkeln zu vergleichen, die sich um genau 90° unterscheiden:

$$0,5 (CD_{app} 0^\circ + CD_{app} 90^\circ) = CD_R$$

Der Mittelwert gibt dann den wahren zirkularen Effekt an.

In der Praxis reicht das jedoch nicht aus, für die weitere Diskussion sei auf die Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 verwiesen.

4. ERGEBNISSE

4.1' Tween 80 und seine Mesophase

4.1.1 Charakterisierung von Tween 80 / Wasser

Die Charakterisierung und Bearbeitung dieses Systems wurde in Zusammenarbeit mit **Fricke** durchgeführt, und es sind wichtige

Beiträge zu diesem Kapitel in der von ihm verfaßten Diplomarbeit im Detail nachzulesen <82>.

Tween 80 ist ein Markenname für einen durch die Herstellung bedingt uneinheitlichen Stoff. Aus diesem Grund, und wegen langsamer Hydrolyse, mußte Tween 80 gereinigt werden (siehe Methodenteil).

Der Reinigungseffekt zeigt sich vierfach:

- Abnehmende Gelbfärbung
- Abnehmende UV-Absorption bei 270 und 280 nm (Abb.12)
- Abnehmende Linear-Dichroismus - Banden im CD-Gerät bei 270 und 280 nm
- Abnahme der spezifischen optischen Drehung von $[\alpha] = 3,84^\circ$ vor der Reinigung auf $[\alpha] = 3,53^\circ$ nach Reinigung

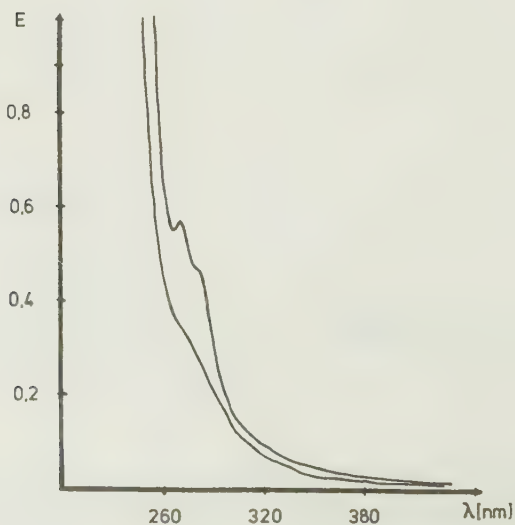


Abb.12: UV-Spektren von gereinigtem (unten) und ungereinigtem (oben) Tween 80 in Wasser; je 5,5 g/l

Der Trübungspunkt von Tween 80 in Wasser liegt bei 85-90 °C.

Beim Mischen mit Wasser entsteht eine hochviskose Phase mit dem Viskositätsmaximum bei etwa Tween 80/Wasser = 1,8 <82>. Die dabei entstandene Struktur ist abhängig von der Reifungsdauer und reagiert sehr empfindlich auf äußere Einflüsse wie Erschütterungen, Oberflächenbeschaffenheit der Küvettenfenster usw. Durch die Komplexität der offenbar sehr langsam reifenden Mesophase ist die Gesamtstruktur einer Probe nicht identisch reproduzierbar, aber die grundlegenden Strukturelemente sind determiniert und lassen folgende Charakterisierungen des flüssigkristallinen Tween80/Wasser - Systems zu:

Die Anisotropie dieser Mesophase führt - wie bei anderen Flüssigkristallen auch - zum Phänomen der Doppelbrechung, und man kann zwischen gekreuzten Polarisatoren verschiedene Texturen erkennen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt das Tween80/Wasser häufig - besonders nach längerem Reifen - die sogenannte Fächerstruktur (Abb. 13 bis 15), die laut Literatur <83; 103> deutlich auf hexagonale Packung zylindrischer Micellen hinweist (vergl. Abb. 8, S. 25)

Im Vergleich zum Tween80 sind in den Abb. 16 und 17 die Texturen von TritonX100/Wasser im Verhältnis von 0,85 gezeigt, die ebenfalls die hexagonale "middle phase" <83> kennzeichnen. Die Photographien der TritonX100-Phasen ähneln offenbar denen der Tween80-Phasen wesentlich mehr als die in den Abb. 18 bis 20 gezeigten Texturen von TritonN57/Wasser im Verhältnis von 2,6. Diese zeigen alle typischen Merkmale für die sogenannte "neat phase" <83>, welche aus mehr oder weniger ebenen Lamellen aufgebaut ist.

Im Gegensatz zu diesem Befund postuliert **Hatano** <28> auch für das Tween80/Wasser - System den lamellaren Aufbau.

Berechnet man das stöchiometrische Verhältnis der Wassermoleküle zu den vorhandenen Sauerstoffatomen im Tweenmolekül, so kommt man bei den hier verwendeten doppelbrechenden Tween/

Wasser-Mischungen auf 1,5 bis 2 H₂O/O. Dieser Wert wiederum ist nach Heusch <84> erfahrungsgemäß eben genau typisch für lamellare Phasen und stützt somit die These von Hatano et.al. Die Tween/Wasser-Struktur wird demnach vermutlich ein Mischtyp sein mit zylinderförmigen, hexagonal gepackten, wie auch lamellaren Anteilen.

Um zu prüfen, ob der linksdrehende Charakter der einzelnen Tween80-Moleküle auch diese Gesamtstruktur chiral beeinflusst, werden die induzierten CD-Spektren (LCICD, s.o.) eingeschlossener Gastmoleküle aufgenommen. In den folgenden Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 wird ein Teil aus der Vielzahl von Experimenten beschrieben, mit denen wir hier versucht haben, die chirale Induktion durch helikale Einlagerung der Gastmoleküle nachzuvollziehen. Dabei stellt sich heraus, daß die induzierte Chiralität stark von Effekten des linearen Dichroismus überlagert ist, so daß Größe und Vorzeichen dieses Gesamteffektes schwer vorhersagbar waren und von Probe zu Probe wechselten. Die nächsten Kapitel beschreiben daher ebenfalls die Bemühungen zur Trennung von CD- und störenden LD-Effekten.

Um die flüssigkristalline Struktur von Tween/Wasser näher zu bestimmen, wurde versucht, mit Hilfe der Röntgenbeugung den Abstand zwischen zwei smektischen Schichten auszumessen. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt jedoch nur einen diffusen Ring entsprechend etwa 4,5 Å Netzebenenabstand. Dies ist typisch für "flüssige" Paraffine <85>, und zeigt also, daß die Assoziation der Ölsäurereste durch die Bildung der flüssigkristallinen Struktur kaum verändert wird.

Die Berechnung zeigt allerdings, daß die erwarteten relativ großen Schichtabstände von ca. 60 bis 70 Å zu Beugungsbildern führen müssen, die sehr nahe am Hauptstrahl liegen und daher gar nicht mehr nachgewiesen werden können. Es sollte deshalb bei Wiederholung eine längerwellige als die hier verwendete Cu K_α-Strahlung von 1,54 Å benutzt werden.

Abb. 13: Tween 80/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. "Fächerartige Struktur".

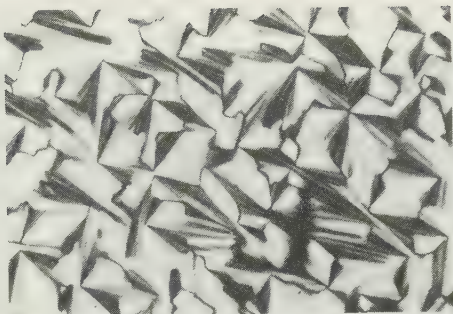


Abb. 14: Tween 80/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. "Winkel"-Textur als Teil der "fächerartigen" Struktur. Ein Fächer ist zum ganzen Kegel ausgeprägt.

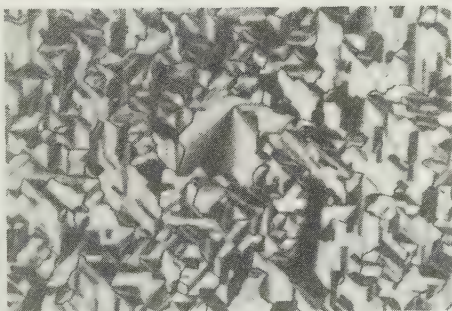


Abb. 15: Tween 80/Wasser im Polarisationsmikroskop, $32\times$ Nichtgeometrische Textur; tritt immer auf, wenn die Präparation zwischen den Küvettenplättchen gequetscht wird, oder wenn diese gegeneinander bewegt werden.

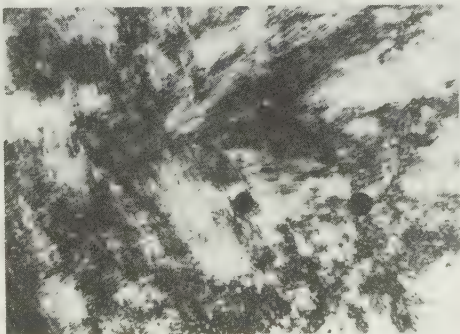


Abb. 16: Triton X100/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. "Fächerartige" Struktur.

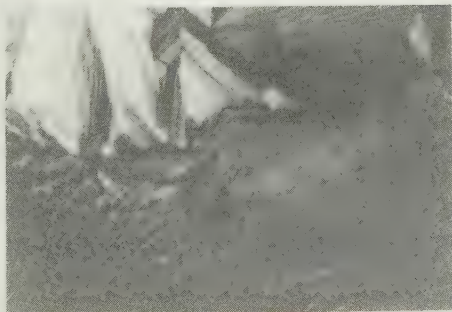




Abb. 17: Triton X100/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. Nichtgeometrische Textur.

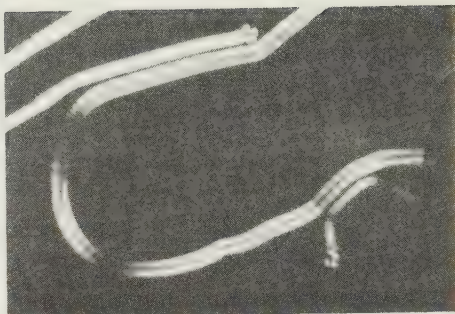


Abb. 18: Triton N57/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. "Bandwurm"-Textur oder "ölige Streifen".



Abb. 19: Triton N57/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$.

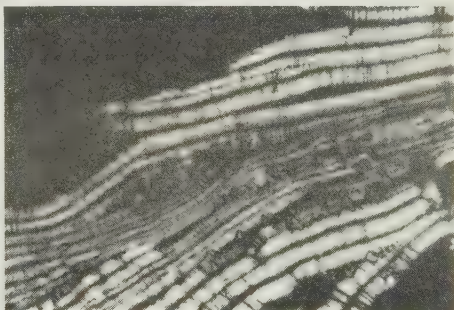


Abb. 20: Triton N57/Wasser im Polarisationsmikroskop, $100\times$. "Bandwurmstruktur".

Abb. 13 bis 20: Flüssigkristalline Phasen zwischen gekreuzten Polarisatoren unter dem Mikroskop. Die Breite der Bilder entspricht 0,6 mm des Objektes.

4.1.2 Die Induktionskraft des Tween80/Wasser - Flüssigkristalls

Dies Kapitel beschreibt, wie durch die gleichförmige Ausrichtung der Tensid/Wasser-Micellen auch eingeschlossene Gastmoleküle mehr oder weniger einheitlich orientiert werden und wie dies zu messen ist. Dabei wird diese "induzierte Orientierung" bei den beiden verwendeten Triton-Mesophasen voraussichtlich linear, also parallel sein, während beim optisch aktiven Tween 80 "chirale Induktion", also helikale Anordnung der Gastmoleküle erwartet werden darf.

Um die Stärke einer möglichen chiralen Induktion des Tween/Wasser - Flüssigkristalls zu testen, wurden 10^{-3} bis 10^{-2} M Lösungen verschiedener Stoffe im Flüssigkristall hergestellt: Acridinorange, Anthracen, Binaphthyl, Biphenyl, (+)-Campher-sulfonsäure, Hexahelicen-Vorstufen, Oxalato-Chromat und andere; alle Lösungen zeigen tatsächlich bei ihren UV-Absorptionsbanden auch einen Effekt im CD-Spektrum.

Im nächsten Kapitel 4.1.3 wird der Versuch beschrieben, in diesem *scheinbaren* CD-Effekt lineare und echte zirkuläre Effekte zu trennen. Daher unterscheiden die Abb. 21 und 22 schon an dieser Stelle zwischen *LD-Messungen*, also der Differenz von zwei senkrecht zueinander schwingenden linearpolarisierten Lichtstrahlen, und den *CD_{spp}-Messungen*, bei denen der echte CD_r durch kleinere lineare Anteile im Meßlicht überlagert wird. In beiden Fällen möchte ich diesen Orientierung induzierenden Effekt als Induktionskraft I des Flüssigkristalls gegenüber den Gastsubstanzen bezeichnen. I sei definiert als maximaler beobachteter Effekt im CD-Spektrum (LD oder CD_{spp}, je nach dem Modus des Meßgerätes) in [m'] bei Drehung der Küvette um die Strahlungsachse, normiert auf 0,1 mm Schichtdicke und 1mM Gastsubstanz.

I kann als Maß für die orientierende Kraft der Mesophase auf gelöste Moleküle gedeutet werden, wobei im LD-Modus nur die lineare Ausrichtung berücksichtigt wird, während im CD-Modus

INDUKTIONSKRAFT Anthracen in Flüssigkristall

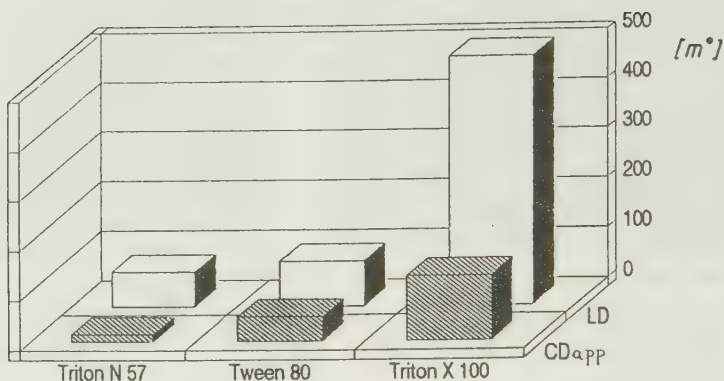


Abb. 21: Peakhöhen der dotierten flüssigkristallinen Phasen im CD-, sowie im LD-Modus des CD-Gerätes dargestellt sind typische Peakhöhen bei 378 nm; in [m°]

INDUKTIONSKRAFT CSA in Flüssigkristall

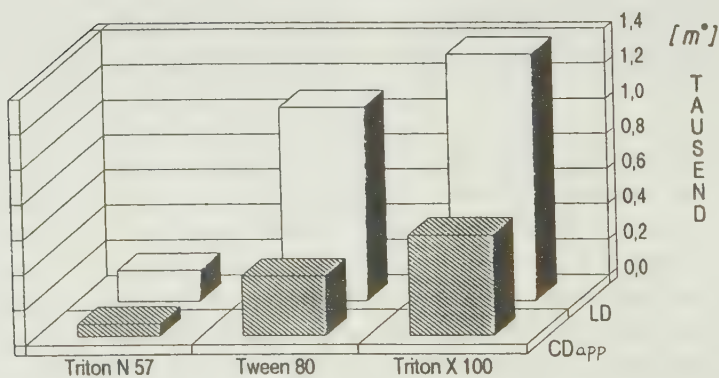


Abb. 22: wie Abb..21, aber bei 290 nm, dem Absorptionsmaximum der (+)-Camphersulphonsäure

eine Mischung aus linearer und helikaler Anordnung der Gastmoleküle den I-Wert bestimmt. Einzelheiten zur Messung von I finden sich in Kap. 4.1.3.

Die Induktionskraft I ist als Durchschnitt mehrerer typischer Messungen in den Abb.21+22 gezeigt. Dabei findet man beim Triton X100 die größten Effekte, etwa eine Größenordnung höher als beim Triton N57. Die Induktionskraft vom Tween 80 liegt dazwischen. Die beiden Triton Emulgatoren induzieren beim CSA etwa doppelt so starke I-Werte wie beim Anthracen. Tween orientiert CSA sogar etwa 11 Mal stärker als Anthracen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der großen Hydrophilie des Tween, wodurch die sehr polaren CSA-Moleküle besser gebunden werden können als die unpolaren Anthracenmoleküle.

Die LD-Werte sind im allgemeinen 3 bis 10 Mal größer als die CD-Meßwerte. Dieser Befund ist in der Literatur im Prinzip bereits beschrieben <86> und führte dazu, daß seit einigen Jahren diese äußerst empfindliche Nachweismethode für orientierte Proben entwickelt wird, indem kommerzielle CD-Geräte zu LD-Meßgeräten umgerüstet werden <86; 87>.

Die Induktionskraft erreicht ein Maximum bei solchen Tensid/Wasser - Mischungen, die das Viskositätsmaximum darstellen, wo offenbar der orientierende Einfluß der Mesophasen am stärksten ist. Genau diese Mischungsverhältnisse werden in dieser Arbeit in der Regel verwendet und sind in Tabelle 1 (S.28) angegeben.

Die Viskosität und damit auch die Induktionskraft sind darüberhinaus zeitabhängig, denn die Reifung der flüssigkristallinen Phase bringt strukturelle Veränderungen mit sich. Unter dem Polarisationsmikroskop sieht man nach etwa einem Tag die am besten ausgebildeten Texturen, gleichzeitig zeigt I nach einem Tag Reifung ein Maximum.

Der induzierte CD beim Tween 80 /Wasser ist an den anisotropen Zustand gekoppelt. Wird der Flüssigkristall geschmolzen, verschwindet bei ca. 45°C mit der Doppelbrechung auch jeder CD-Effekt (Abb.23). Der Schmelzprozeß zeigt zwei unterschiedliche

Bereiche, im unteren Temperaturbereich wird die flüssigkristalline Struktur offenbar nur gelockert, während sie von 40°C bis 45°C relativ schnell und total zusammenbricht.

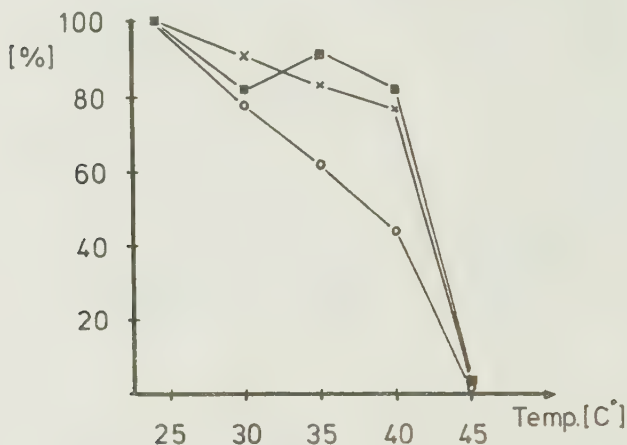


Abb.23 : Schmelzkurven von Tween80/Wasser 1,2 : 1 dotiert mit 9,2 mM Anthracen. Es wurden die auf 100% normierten CD-Peakhöhen bei drei verschiedenen Wellenlängen verfolgt. ○ die drei langwelligsten Banden des Anthracen; x die 270 und 280 nm Banden der Tween-Verunreinigungen; ■ die langwellige Tween-Bande bei etwa 580 nm, hervorgerufen wahrscheinlich durch die Überstruktur des Flüssigkristalls.

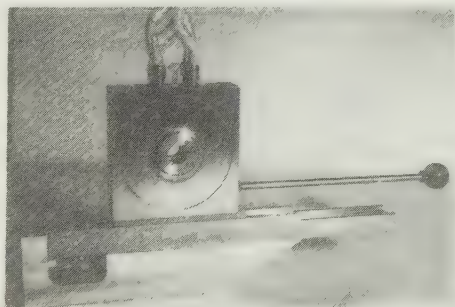
4.1.3 Der Induzierte Circular-Dichroismus und der Linear-Dichroismus

Dies Kapitel beschreibt die weitergehende Auswertung der induzierten CD-Spektren, die damit zusätzliche Informationen über die Art der Orientierung gewähren. Durch den Einbau verschie-

dener Zusatzgeräte wird die Meßtechnik verfeinert, insbesondere wird durch Rotation der Probe im Meßlichtstrahl und durch Einsatz eines zusätzlichen Retarders versucht, die echten induzierten CD-Effekte von den überlagerten LD-Anteilen zu trennen.

Das Verfahren der Küvettenrotation um die Lichtachse zum Ermitteln des LD-Anteils der CD_R -Messungen wird in dieser Arbeit vielfach angewendet, und zur reproduzierbaren Küvettendrehung wurde in Zusammenarbeit mit unserer Mechanischen Werkstatt ein geeigneter Küvettenhalter konstruiert und gebaut (Abb.24)

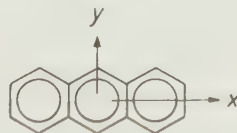
Abb. 24: Temperaturbarer Messing-Küvettenhalter mit drehbarem Einsatz für CD-Küvetten bestehend aus zwei Quarzplatten plus spacer. 7.7 cm



Dieses Gerät gewährleistet die Zentrierung des Lichtstrahls um die Küvettenmitte und erlaubt zudem durch eingeritzte Gradmarkierungen die reproduzierbare Einstellung beliebiger Küvetten-drehwinkel α .

Als Testsystem für diese Versuchsserie diente Anthracen, in mM-Mengen im Flüssigkristall gelöst und in Schichten von 0,1 bis 0,5 mm im CD-Spektropolarimeter vermessen. Abb. 25 zeigt die induzierten CD-Spektren vor und nach Drehung der Küvette um 90° , die Bandenform entspricht der Struktur der allgemeinen UV-Absorption in Lösung.

Das bedeutet, daß die Anthracenlängsachse nicht stärker als die Querachse in eine bestimmte andere Richtung orientiert sein kann. In dem Fall nämlich wären die Banden bei 320



und 340 nm, die die Absorption in x-Richtung widerspiegeln, und andererseits die Absorptionen bei ca. 360 und 380 nm, die nur von Licht mit dem elektrischen Vektor in y-Richtung angeregt werden können, gegenüber dem in isotroper Lösung aufgenommenen UV-Spektrum deutlich verschieden.

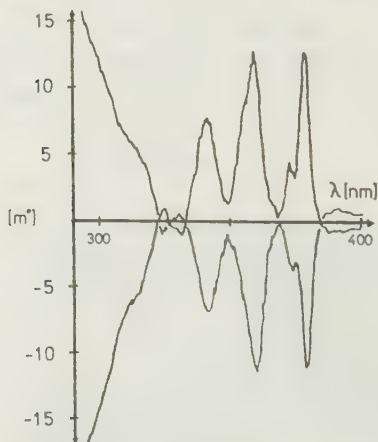


Abb.25: CD-Spektren von 7mM Anthracen in flüssigkristallinem Tween/Wasser 1,85:1, d = 0,1mm. Die Kurven unterscheiden sich durch eine Drehung der Küvette um 90° um die Lichtachse.

Bei einheitlich paralleler Ausrichtung der Anthracenmoleküle wären die beiden Absorptionsbereiche außerdem im Vorzeichen genau entgegengesetzt.

Dies wird nicht beobachtet, der Flüssigkristall richtet demnach zwar die Anthracenmoleküle grundsätzlich aus, unterscheidet aber nicht zwischen langer und kurzer Achse des Anthracens.

Abb.25 zeigt eines der Resultate, bei denen die Spektren fast völlig spiegelbildlich erscheinen, und so als Indiz für puren LD dienen können. Häufig sind die Spektren allerdings durch Basisliniendrift verzerrt und keineswegs ideal spiegelbildlich. Deshalb wurden in der Regel nicht nur die Winkel bei 0° und 90° verglichen, sondern für jede Probe zwischen 8 und 18 verschiedene Winkel vermessen, um den linearen Anteil genauer herausmitteln zu können.

Für die Überprüfung des linearen CD_{app}-Anteils wurde die 378 nm - Bande des Anthracens allein betrachtet und bei den verschiedenen Küvettenstellungen durchgemessen (ein Beispiel

zeigt Abb.26). Dabei zeigt sich, daß Größe und Vorzeichen des induzierten Effektes (CD_{app}) in bislang beinahe unkontrollierbarer Weise von der Probenherstellung und Reifung abhängt. Einige Proben weisen LCICD bei allen Winkeln α nur in eine Richtung auf (Abb. 26a), die allerdings bei der nächsten Präparation wechseln kann. Bei anderen Proben geht der Mittelwert der LCICD-Peaks über alle Winkel α gegen Null, bei anderen Proben wieder ging die Mehrzahl der Peaks in eine Richtung, der Rest in die andere, wenn die Küvette gedreht wurde (Abb. 26b)!

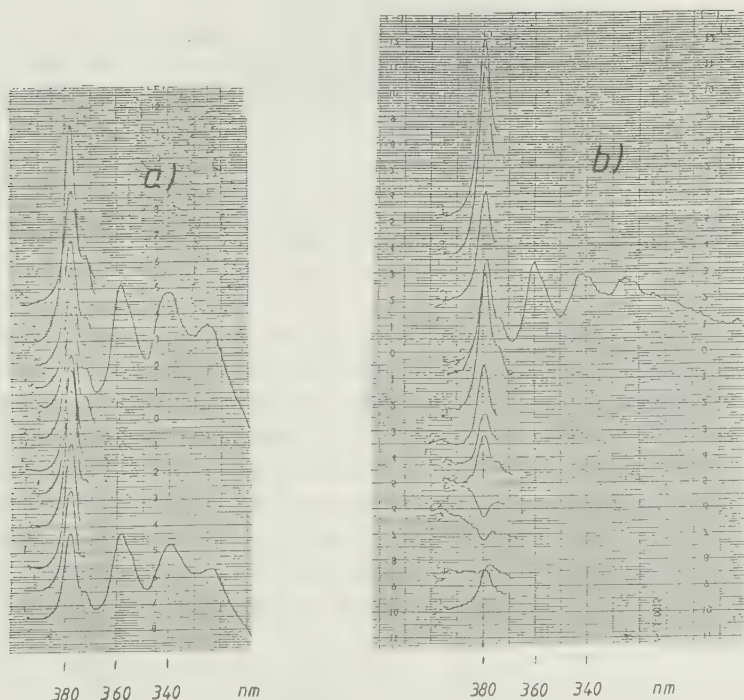


Abb. 26: Ausschnitt von zwei typischen induzierten CD-Spektren von Anthracen in Tween/Wasser, 7 mM, $d = 0,1$ mm; Linkspeaks weisen nach oben. Verstärkung: $5 \text{ m}^2/\text{cm}$. Die bei 12 verschiedenen Küvettendrehwinkeln um die Lichtachse (je 30° weitergedreht) induzierten Peaks bei 378 nm sind jeweils untereinander geschrieben. Rechts: die gleiche Stammlösung wie links, nur einen Tag später auf die Küvette aufgetragen und vermessen.

So wurde die Entscheidung, ob und in welchem Maße chirale Induktion vorliegt, sehr erschwert. Allerdings ergibt eine Übersicht aller Einzelmessungen von Anthracen in Tween80/Wasser, daß die Anzahl der negativen CD_{app} -Banden etwas größer ist als diejenige der positiven Banden. Dies gilt nicht nur für Anthracen, sondern auch für die anderen verwendeten Gastsubstanzen (ohne Abb.).

Aus den Messungen geht hervor, daß bei Reifung der Mesophase sowie beim Aufstreichen auf die Küvettenplättchen offenbar verschieden ausgerichtete Domänen entstehen, die an jeder Stelle der Probenküvette lokal begrenzt einen anderen LD-Effekt produzieren.

Da der Meßlichtstrahl einen rechteckigen Querschnitt hat, also nicht rotationssymmetrisch ist, werden bei Drehung der Probe um den Winkel α verschieden orientierte Domänen erfaßt, wodurch sich ein Teil der asymmetrischen Messungen erklärt.

Eine zweite Erklärung zur Deutung der schwer reproduzierbaren LCICD-Spektren ist folgende:

Die Probe selbst wirkt als zusätzlicher "Retarder", so daß auf den Detektor stark elliptisch polarisiertes Licht trifft, deren Hauptachse wegen der verschiedenen durchstrahlten Domänen abhängig von der Position der Küvette wird. Hat nun der Detektor keine streng kreisförmig symmetrische Aufnahmecharakteristik, so ergeben sich je nach Lage der Lichtellipse unterschiedlich starke Signale, obwohl keine echte Absorption vorliegt.

Übersichtlicher erscheinen die Ergebnisse der Küvettenrotation bei Auftragung der CD_{app} -Werte gegen den Küvettdrehwinkel α (Dies wird später diskutiert; Abb. 30 bis 35).

Um den linearen Anteil der CD-Messungen anisotroper Proben besser vom eigentlichen CD der Probe unterscheiden zu können, wurde nach einem Vorschlag **Nordéns** <88> in Zusammenarbeit mit

der mechanischen Werkstatt der Universität eine Vorrichtung zum Dehnen von Polyethylenfolie konstruiert und gebaut, die in den Lichtstrahl vor die Probe gebracht wird (Abb.27).

Beim Strecken der Folie lagern sich die PE-Polymerketten zunehmend parallel zueinander und es tritt lineare Doppelbrechung auf, d.h., die Folie wirkt für durchfallendes Licht als Retarder.



Abb. 27: Spannvorrichtung für Polyethylenfolie. Bei geeigneter Streckung der Folie wirkt diese als 90° -Retarder und verwandelt das CD-Gerät in ein LD-Meßgerät. Größe: $7 \cdot 10$ cm

Die Konstruktion erlaubt eine genau zu dosierende Streckung, so daß eine zusätzliche Phasenverzögerung des Meßlichtstrahles erreicht wird. Es kann also bei jeder fest eingestellten Wellenlänge jede gewünschte Form polarisierten Lichtes durch die Probe gesandt werden, von linear über elliptisch bis zirkular polarisiert (Abb.28).



Abb. 28: Optischer Weg im CD-Gerät mit eingesetzter Polyethylenfolie

Zunächst wurde versucht, das zur Verfügung stehende CD-Gerät (JASCO 41A) zu optimieren, d.h., etwaige linearpolarisierte

Anteile des Meßlichtes zu kompensieren. Dazu wurde die rechtsdrehende CD-Eichsubstanz (+)-Campher-10-Sulfonsäure (CSA) bei ihrem Absorptionsmaximum 290 nm vermessen, und die PE-Folie solange gestreckt, bis der CD_{290} -Meßwert ein Maximum erreicht. Nun soll im Idealfall reines cpl durch die Probe strahlen. Mit diesem Verfahren konnte der CD-Wert der entsprechenden Messung ohne Folie zwar bis auf 99,5 % angenähert, aber nie übertroffen werden. Das bedeutet, daß die Zirkularität des vom Modulator unseres CD-Gerätes ausgesandten Lichtes (zumindest bei 290 nm) sehr gut ist, und mit gestreckter PE-Folie nicht zu verbessern ist.

Damit blieb nur die zweitbeste Lösung, welche genau das andere Extrem, nämlich vollständigen Lineardichroismus erzeugt: Die PE-Folie wird so gezogen, daß linear polarisiertes Licht auf die Probe fällt! Dazu wird die Folie solange gespannt, bis der CD-Peak der CSA gerade verschwindet; das CD-Gerät ist jetzt (zumindest im Bereich um 290 nm) in ein LD-Meßgerät umgewandelt (Abb.29).

Die CSA-Lösung wird danach entfernt und durch die zu untersuchenden anisotropen Tensid-Wasser - Flüssigkristalle ersetzt, um den LD und/oder LCICD der gelösten Gastmoleküle messen zu können. Strenggenommen sind exakte LD-Messungen bei diesem Verfahren nur beim eingestellten Bereich, also um 290 nm möglich, daher werden neben mit Anthracen auch mit CSA dotierte Flüssigkristalle verwendet, deren induzierte CD-Banden genau bei 290 nm zu erwarten sind.

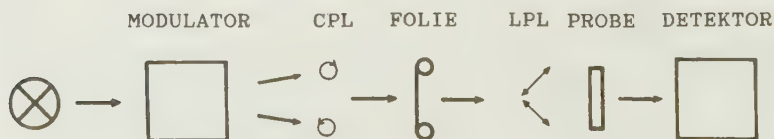


Abb. 29: optischer Weg des CD-Gerätes im LD-Modus. Das abwechselnde lcpl und rcpl aus dem Modulator wird durch die Folie zu abwechselnd +45° und -45° linear polarisiertem Licht, dessen Absorptionsdifferenz vom Detektor gemessen wird.

Bei den eingesetzten geringen Schichtdicken und Konzentrationen spielt die optische Aktivität des CSA im Flüssigkristall selbst keine Rolle mehr, die gemessenen Effekte werden alle von der Flüssigkristall-Induktion allein verursacht (Abb.30 bis 35).

Abb. 30 bis 35 auf den folgenden Seiten: $CD_{\alpha pp}$ -Messungen bei verschiedenen Küvettendrehwinkeln α . Flüssigkristalline Phasen mit gelöstem CSA oder Anthracen. $\times$ ohne Folie (CD-Modus), $\circ$ mit Folie (LD-Modus).

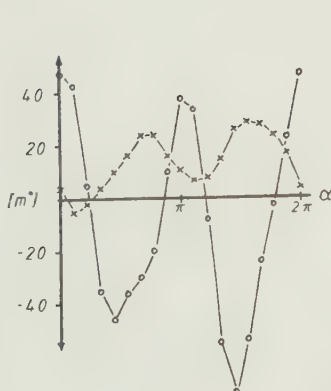


Abb. 30: Triton X100/Wasser +
1,1 mM Anthracen, $d = 0,2 \text{ mm}$

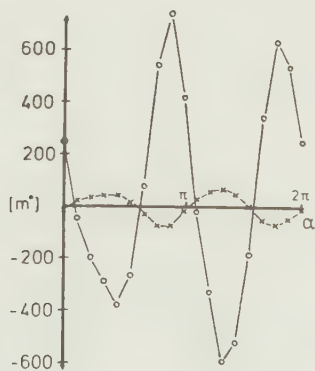


Abb. 31: Triton X100/Wasser
+ 3mM CSA, $d = 0,1 \text{ mm}$

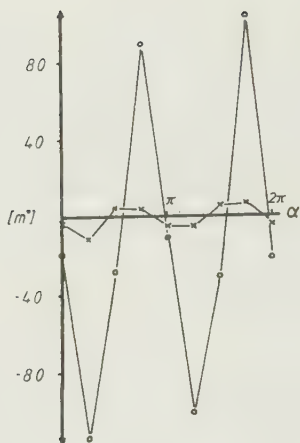


Abb. 32: Triton N57/Wasser +
0,4 mM Anthracen, $d = 0,2 \text{ mm}$

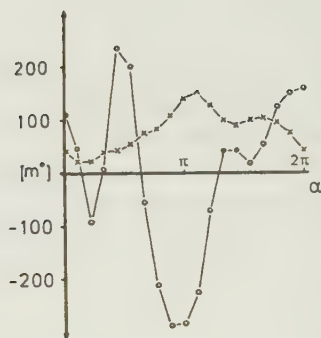


Abb. 33: Triton N57/Wasser
+ 5mM CSA, $d = 0,2 \text{ mm}$

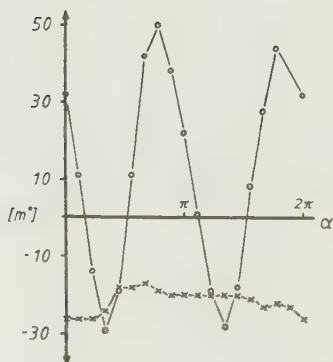


Abb. 34: Tween 80/Wasser +
2,9 mM Anthracen, $d = 0,2 \text{ mm}$

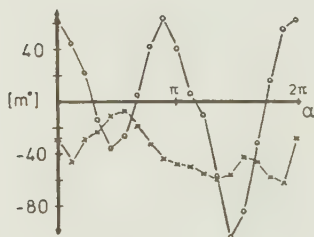
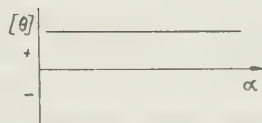


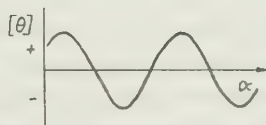
Abb. 35: Tween 80/Wasser +
4 mM CSA, $d = 0,1 \text{ mm}$

Zur Interpretation der beobachteten Kurven, d.h., der Funktion der gemessenen Elliptizitäten von der um den Winkel α gedrehten Küvettenposition:

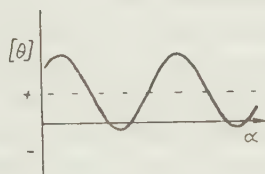
- bei rein zirkularem Effekt ($CD_R = CD_{app}$) sollte der Meßwert konstant und verschieden von Null sein



- bei rein linearem Effekt sollte die Kurve der Ausschmitt einer Sinus-Funktion sein mit dem Mittelwert 0 m°



- im realen Fall der Überlagerung von CD und LD sollte man folglich durch Mittelwertbildung über alle Meßpunkte den wahren CD, und aus den Maxima der CD_{app} -Kurve (nach Abzug des CD_R) den rein linearen Anteil bestimmen können.



Trotz der Verwendung des Küvettenhalters traten keineswegs immer rein sinusförmige LD- oder gar drehwinkelunabhängige CD_{app} -Meßkurven (beim Tween80) auf.

Die Methode der Küvettendrehung zur Unterscheidung von zirkularen und linearen CD_{app} -Anteilen findet offenbar eine Grenze in dem nichtidealen Verhalten der optischen und mechanischen Einrichtungen des CD-Gerätes <86>, sowie in der verschiedenen ausgerichteten Domänenstruktur der flüssigkristallinen Proben, so daß nur qualitative Auswertungen möglich sind.

Die winkelabhängigen CD/LD-Messungen der Abb. 30 bis 35 können aber wie folgt interpretiert werden:

Beim Einsatz der gedehnten PE-Folie, also im LD-Modus, treten häufig Meßkurven auf, die Sinusfunktionen ähneln, so daß bei allen drei Tensiden im flüssigkristallinen Zustand eine übermolekulare Ordnung angenommen werden kann. Eingeschlossene Gastmoleküle werden dadurch teilweise linear ausgerichtet, was eben besonders im LD-Modus durch das Auftreten sehr großer Effekte deutlich wird.

In der Regel summieren sich alle LD-Meßpunkte etwa zu Null, d.h., es werden wie erwartet fast nur *lineare* Anisotropien der Probe erfaßt, die sich ungefähr herausmitteln beim Drehen der Küvette um den Lichtstrahl.

Im CD-Modus, der das Auftreten von induzierter *optischer Aktivität* widerspiegeln soll, treten z.T. ebenfalls Sinuskurven auf. Dies beweist, daß das Licht unseres CD-Gerätes tatsächlich elliptisch, und nicht völlig zirkular polarisiert ist, und/oder der Detektor eine anisotrope Charakteristik besitzt.

Im CD-Modus mitteln sich die Meßwerte bei Triton N57 mit Anthracen (Abb. 32) und beim Triton X100 mit CSA (Abb. 31) offensichtlich heraus. Erwartungsgemäß kann also bei diesen beiden nichtchiralen Tensiden auch keine helikale Anordnung gelöster Gastsustanzen festgestellt werden.

Triton N57 mit CSA (Abb. 33) stellt eine Ausnahme dar, denn der große Polaritätsunterschied zwischen Wirt und Gast verhindert vermutlich eine feste Einbindung des CSA in die Lamellenstruktur des N57. Dafür spricht auch die vergleichsweise schwache Induktionskraft des N57 + CSA gegenüber den anderen getesteten Systemen (Abb. 21+22). Außerdem sind die Meßwerte in diesem Fall überlagert von Signalen des TritonN57 selbst, linearer Dichroismus und Doppelbrechung kommen hier in Frage.

Die Grenzen der Methode erkennt man z.B. an der CD₂-Kurve von Triton X100 mit Anthracen (Abb. 30). Diese liegt deutlich im Bereich positiver Meßwerte und suggeriert optische Aktivität, was aber aufgrund der nichtchiralen Zusammensetzung der dotierten Mesophase ausgeschlossen sein muß.

Beim Tween 80 (Abb. 34+35) liegen in beiden Fällen die CD-Werte deutlich unterhalb der 0 m° Grenze und deuten damit eine optisch aktive Induktion von CSA sowie auch von Anthracen an.

Nimmt man die Ähnlichkeit der LD-Messungen gegenüber einer reinen Sinusfunktion als Maß für die Homogenität der flüssig-kristallinen Probe, so fällt nur die Messung von Triton N57 mit CSA (Abb. 33) aus den oben genannten Gründen heraus, d.h., hier liegt eine weitgehend heterogene Struktur der Probe vor. Die restlichen Kurven zeigen jeweils einen relativ reinen LD bei Triton N57 und bei Triton X100, aber relativ starke CD-Anteile und damit optische Aktivität beim Tween 80.

Zusammen mit vielen weiteren nicht abgebildeten LCICD-Messungen in Tween80 ergibt sich ein leichter Überschuß an linksdrehend induzierten CD-Banden, so daß aufgrund dieser Versuchsreihe ein linkshändig-helikaler Charakter der Tween80/Wasser-Mesophase vermutet werden kann. Einen Beweis stellt das bisher Gesagte jedoch nicht dar, weil es zur Zeit kein Verfahren gibt, um CD- und LD-Anteile in einer Messung sauber und eindeutig voneinander zu trennen. Der Beweis wird jedoch in Kapitel 4.3 anhand des in Tween80 isomerisierenden Oxalatochromats erbracht werden.

4.1.4 Der Magnetfeldeinfluß auf Tween 80/Wasser und eingeschlossene Gastmoleküle

Ein statisches Magnetfeld sollte bei genügender magnetischer Anisotropie der Probenmoleküle diese mehr oder weniger im Raum parallel orientieren (s. Kap. 3.1). Da das doppelbrechende Tween 80/Wasser selbst, wie auch das Tween80/Wasser mit vielen gelösten Gastmolekülen starke LD-Effekte im CD-Spektrum aufweisen, können diese empfindlichen Absorptionsbanden als Anzeiger einer durch das Magnetfeld induzierten Orientierung dienen.

Tween80/Wasser-Proben *ohne Zusätze*, die in einem 1-Tesla-Magnetfeld abgekühlt werden, zeigen jedoch keine signifikanten CD-Banden von 250 nm bis 700 nm, unabhängig davon, ob das Küvettenfenster parallel oder senkrecht zu den Feldlinien liegt (s. Methodenteil, Kap. 6). Zumindest in einer der beiden Proben wurden dabei besonders starke LD-Banden erwartet, wenn die magnetische Ausrichtung auf die Tweenmoleküle wirksam war, das Experiment zeigt aber eine besonders homogene, isotrope Struktur der gereiften Mesophase.

Dies zeigt, daß unter den angegebenen Bedingungen der orientierende Einfluß eines statischen Magnetfeldes auf doppelbrechendes Tween80/Wasser vernachlässigbar ist. Genauere Messungen müßten u.U. die Abkühlungsphase mit einem definierten Temperaturprogramm verlängern um die Neuorientierung der Tweenmoleküle in der viskosen Mesophase zu erleichtern.

Während der Messungen an doppelbrechendem Tween80/Wasser *mit eingeschlossenem Oxalatochromat* für Kap. 4.3 wurden solche Lösungen auch im Magnetfeld untersucht. Die Meßanordnung entspricht der bei den MCD-Messungen, also ein Magnetfeld parallel im Lichtstrahl des CD-Spektrometers.

Dabei werden gelegentlich die starken LD-Banden des sichtbaren Wellenlängenbereiches verändert und verschoben, sobald das 1,25 T - Feld eingeschaltet wird. Nach Abschalten des Feldes tritt der ursprüngliche Spektrenverlauf nicht wieder ein, sondern die Veränderung geht weiter (Abb. 36).

Ähnliche Magnetfeldeinflüsse können auch beim $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ - dotierten doppelbrechenden Triton X100/Wasser beobachtet werden.

Folgende Deutung könnte den Sachverhalt erklären :

Das Magnetfeld reicht nicht aus, die Tensidmoleküle selbst auszurichten, es kann aber die paramagnetischen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ - Oktaeder zu einem geringen Teil umorientieren, was wiederum die Tensid/Wasser - Struktur beeinflusst. Liegen nun die Struktureinheiten des Flüssigkristalls günstig zum äußeren Magnetfeld, kann eine gemeinsame Neuorientierung von Wirt und Gast resultieren, die dann irreversibel veränderte LD-Banden er-

zeugt. Demnach würde das Magnetfeld bei günstiger Orientierung die Reifung der Mesophase beschleunigen.

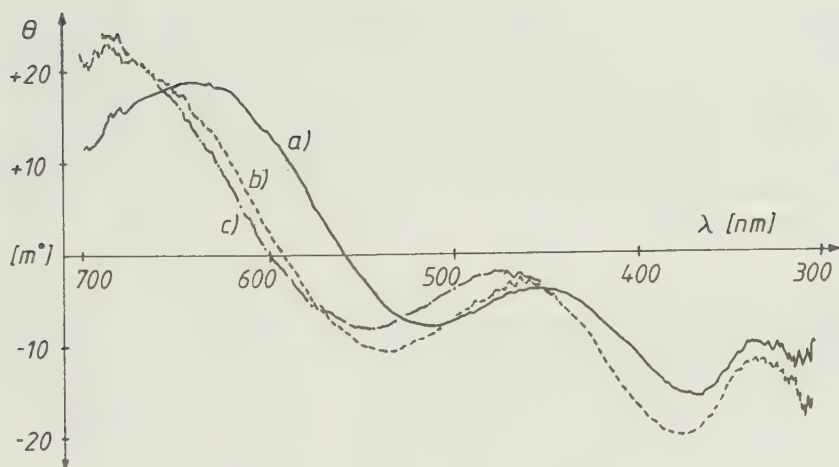


Abb. 36: $CD_{\Delta PP}$ -Spektren a) vor, b) während, c) nach Einwirkung eines 1,25-Tesla-Magnetfeldes auf ein Gemisch aus Tween80 : Wasser = 1,81, dotiert mit 5 mM $Cr(Ox)_3$, $d = 2,25$ mm. Dies ist ein Beispiel, wo der Kurvenverlauf im Wesentlichen vom Linearen Dichroismus bestimmt wird, der die induzierten CD-Effekte des Tween80 gegenüber dem $Cr(Ox)_3$ (alle drei Spektren), sowie auch die MCD-Effekte (Kurve b)) unterdrückt. Die Unterschiede der Spektren a), b) und c) stammen somit vom Einfluß des Magnetfeldes auf die Orientierung der Tween80 und $Cr(Ox)_3$ -Moleküle und den daraus resultierenden LD-Effekten.

Leider treten diese Magnetfeldeffekte nicht immer auf und sind überlagert von den strukturellen Veränderungen der reifenden Mesophasen, sodaß diese Ergebnisse nicht weiter quantifiziert werden.

4.2 Die Photosynthese des Hexahelicens

4.2.1 Asymmetrische Synthese mit zirkulärpolarisiertem Licht

Dies Kapitel beschreibt die Charakterisierung des optisch aktiven Helicens. Dazu gehören die Höhe der erreichten optischen Ausbeuten bei Anwendung von cpl, der Reaktionsverlauf bei Bestrahlung und schließlich die Neuentwicklung einer HPLC-Reinigung, mit der die interessierenden Edukte und Produkte bei der Helicensynthese in reiner Form gewonnen und anschließend identifiziert wurden.

Zur Charakterisierung des optisch aktiven Helicens wurde zunächst die in der Literatur <59;60> beschriebene asymmetrische Synthese mit zirkulärpolarisiertem Licht durchgeführt (Abb. 37).

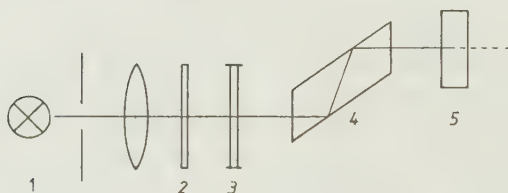


Abb. 37: Bestrahlungsapparatur zur Erzeugung von cpl.

- 1 150 Watt Xenon-Hochdrucklampe
- 2 UV-Filter UG5, 2mm, sperrt Licht $> ca\ 400\ nm$
- 3 UV-VIS-Polarisator zur Erzeugung von linearpolarisiertem Licht, 45°-Position gegenüber 4
- 4 Fresnel Rhombus als Retarder
- 5 Probenzelle

In dieser Anordnung wird das durch 3 erzeugte lpl hinter dem Retarder 4 zu cpl, je nach Stellung von 3 zu lcpl oder rcpl.

Dabei wird eine bis zu $1\text{g/l} = 3,2\text{ mM}$ Lösung der Helicenvorstufen (cis und/oder trans) in Cyclohexan oder Toluol zusammen mit einer Spur Jod mit cpl bestrahlt, das entstandene Helicen isoliert und auf optische Aktivität untersucht. Einzelheiten im Methodenteil Kap. 6.

Die Reinigung des entstandene Hexahelicens wurde zunächst auf Dünnschichtchromatographie-Folien versucht (Abb. 38). Dabei gelingt die Auftrennung des Reaktionsgemisches in zahlreiche Komponenten (wenn in höheren Konzentrationen bestrahlt wird, entstehen Vorstufen-Dimere und andere Nebenprodukte <62>), aber das Helicen konnte von der cis-Vorstufe durch DC nicht getrennt werden. Dies Verfahren ist also nur bei vollständigem Umsatz einsetzbar.

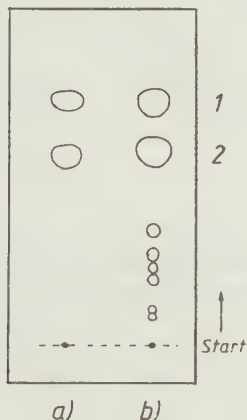


Abb. 38: Dünnschichtchromatogramm von a) einem Gemisch der cis- und trans-Helicenvorstufen, und b) desgleichen nach zweistündiger Bestrahlung im UV-Licht. Für a) liegt bei Position 1 die cis-Vorstufe, für b) liegt dort die cis-Vorstufe und im unteren Teil desselben Flecks das gesuchte Hexahelicen. Bei Position 2a) findet man die trans-Vorstufe, bei 2b) ebenfalls die trans-Vorstufe und gleich darüber, wieder ungetrennt, das "Hauptprodukt" VI. Vergl. Abb. 41. Einzelheiten im Methodenteil Kap.6.

Daraufhin wurde eine Mehrstufenreinigung mit Säulen- und Hochdruckchromatographie entwickelt, die es erlaubt, cis-, trans-Vorstufe, Hauptprodukt und Helicen quantitativ nebeneinander zu bestimmen (Abb. 39) :

- 1) Vorreinigung über eine kurze Aluminiumoxid-Säule zur Abtrennung höhermolekularer und polarer Bestandteile
- 2) Eindampfen, Aufnehmen in wenig Acetonitril

3) HPLC-Trennung mit 85% Acetonitril-Eluent über einer 25-cm
RP 18 Säule

siehe auch den Methodenteil.

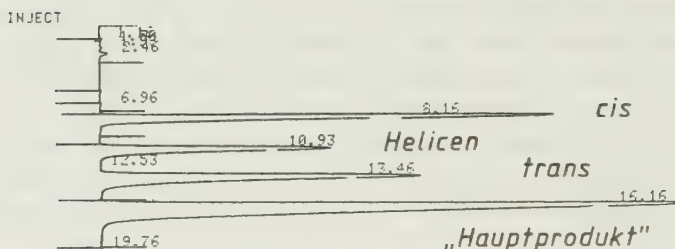


Abb. 39: HPLC-Chromatogramm des vorgereinigten Bestrahlungsproduktes aus cis- und trans-Vorstufen. 2ml/min 85% CH₃CN, RP 18, 5µm, 25 cm.

Dies Verfahren kann nicht nur zur Analyse, sondern auch halbpräparativ eingesetzt werden; ein oder zwei HPLC-Läufe ergeben soviel Reinsubstanz, daß UV-, Fluoreszenz- und CD-Spektren aufgenommen werden können. Dabei wird die interessierende Fraktion einfach am HPLC-Detektorausgang aufgefangen und eingengt. Mit dieser Methode werden beide Vorstufen sowie das Hauptprodukt und Helicen in reiner Form gewonnen und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert.

Durch diese HPLC-Bestimmung kann die Reaktion als Funktion der Zeit verfolgt werden. Abb. 40 zeigt den Verlauf einer lcpl-Bestrahlung, bei der als Edukte ein Gemisch von trans/cis = 4/5 eingesetzt wurde. Nach etwa einer halben Stunde hat sich hier ein Wert von trans/cis $\approx$ 3 eingestellt, der bis zum Ende der Beobachtung etwa konstant bleibt, also einem Fließgleichgewicht entspricht (s. Kap 4.2.3).

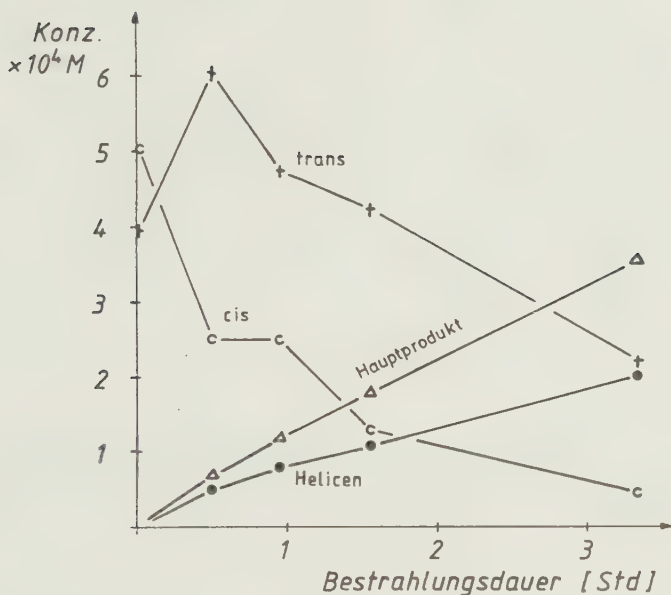


Abb. 40: Verlauf einer *lcpl*-Bestrahlung von 0,33 mg/ml *cis*(I)+*trans*(II) in Cyclohexan. Bestrahlung gemäß Abb. 36

Bei allen vier nachzuweisenden Stoffen ist schon mit bloßem Auge blaue Fluoreszenz zu erkennen, und es wurden Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen.

Dieser fluorimetrische Nachweis ist zwar empfindlicher als die UV-Spektroskopie, aber die beiden Vorstufen sind damit voneinander praktisch nicht zu unterscheiden, wie auch Helicen und das Hauptprodukt sehr ähnlich erscheinen, jedoch jeweils ca. 30 schwächer fluoreszieren als die Vorstufen (Tab. 2)

	Anregungsmaxima in [nm]	Emissionsmaxima in [nm]
cis	344	398
trans	343	404
Helicen	314	425
Haupt- produkt	316	419

Tab. 2: Fluoreszenzmaxima der Edukte und Produkte bei der Helicensesynthese. Die Methode ist sehr empfindlich, kann aber die vier Stoffe nicht genügend deutlich unterscheiden.

Weil darüberhinaus keine Referenzspektren aus der Literatur bekannt sind, wird zum Nachweis die UV-Spektroskopie verwendet. Die UV-Spektren stimmen mit Literaturangaben <61> gut überein (Abb. 41)

Die unterschiedliche Absorption von lcpl und rcpl durch die Diarylethylenvorstufen führt zu optisch aktivem Helicen (Abb. 42). Bei optimaler Einstellung der Bestrahlungsapparatur zur Erzeugung von cpl gelang nach 4,5 Stunden UV-Lichteinstrahlung die Synthese von Hexahelicen mit einem optischen Überschuß von 0,7 %. Dabei führt lcpl zum P(+)-Hexahelicen und rcpl zum M(-)-Hexahelicen. (Bei Entfernung des Retarders oder des linearen Polfilters aus dem Strahlengang - also mit unpolarisiertem Licht - treten keine CD-Effekte auf). Die Form der CD-Spektren entspricht der Literatur <63>, die er liegt bei cpl-Bestrahlungen immer unter 1 % <89>.

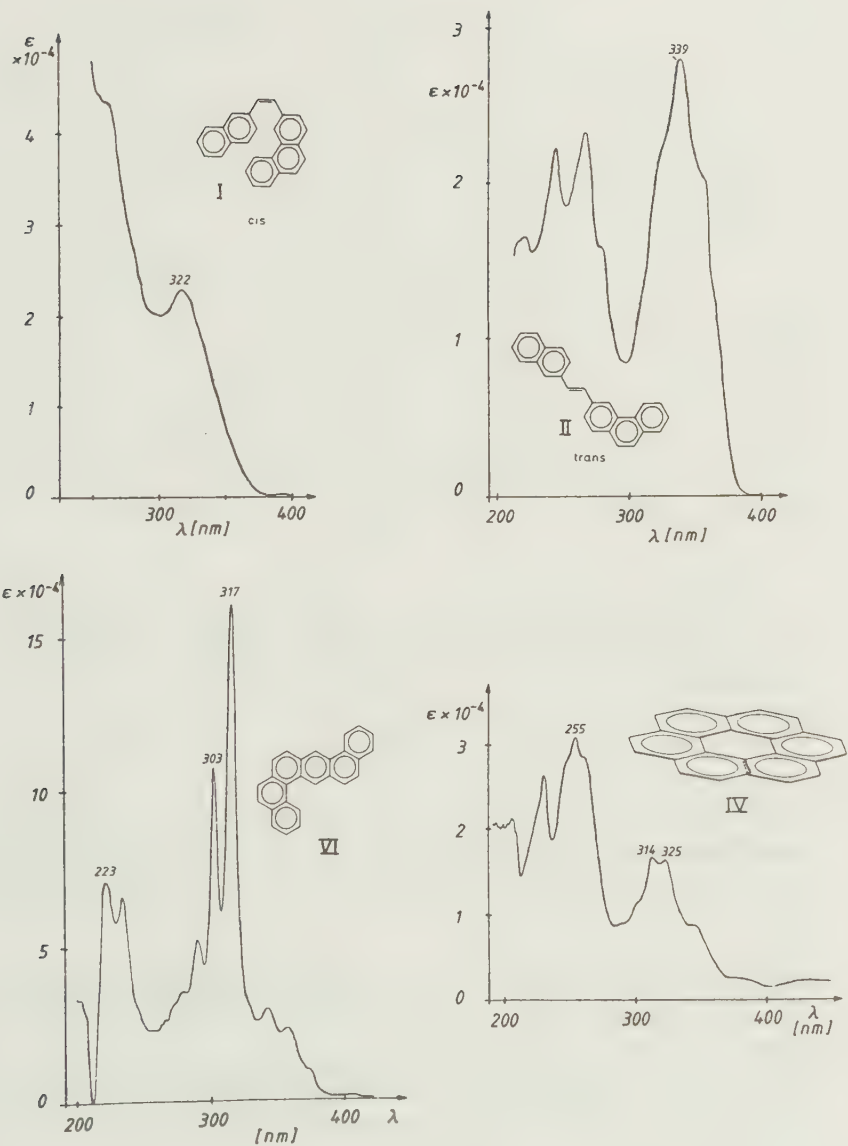


Abb. 41: UV-Spektren nach HPLC-Reinigung. I) *cis*-Vorstufe, II) *trans*, IV) Helicen, VI) "Hauptprodukt". Alle in Acetonitril.

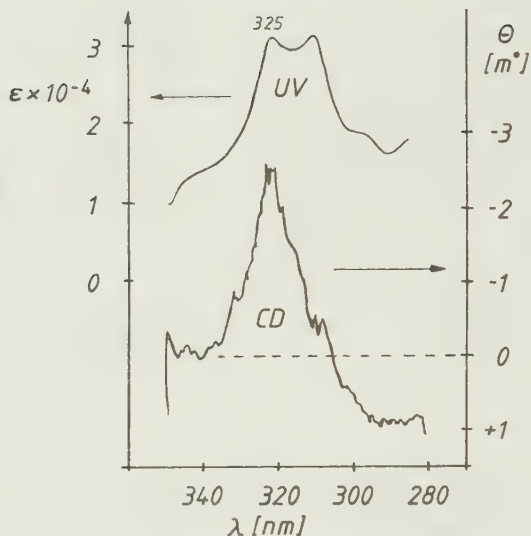


Abb. 42: CD-Spektrum einer Helicenprobe. 4,5 Stunden Bestrahlung mit ropl. Zum Vergleich das UV-Spektrum. lcpl-Bestrahlung führt zum entgegengesetzten CD-Effekt, die enantiomere Reinheit beträgt in beiden Fällen etwa 0,7 %.

Die optische Anreicherung wird bestimmt als Quotient aus der Überschußkonzentration eines Enantiomers und der Gesamtkonzentration:

$$\begin{aligned} \text{"enantiomere Reinheit"} \quad eR &= \frac{[\theta] \text{ des Produktes}}{[\theta] \text{ des reinen Enantiomers}} \\ &= \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]} \end{aligned}$$

$$\text{"enantiomere Reinheit in \%"} = eR \times 100$$

Die optische Ausbeute ergibt sich, wenn eR mit der chemischen Ausbeute multipliziert wird <89>.

4.2.2 Die Helicensynthese im Magnetfeld

In einem homogenen Magnetfeld der Stärke 1,25 Tesla werden Lösungen der Helicenvorstufen mit UV-Licht parallel zum Feld bestrahlt, um eventuell den chiralen Charakter dieser Versuchsanordnung in Form von optischem Überschuß des entstehenden Helicens zu manifestieren, (s. Methodenteil Kap. 6).

Die zu erwartenden enantiomeren Überschüsse sind bei diesen Bestrahlungen mit unpolarisiertem Licht vermutlich geringer als die in Kap. 4.2.1 beschriebenen Effekte bei Verwendung von cpl. Deshalb werden die gereinigten Helicenproben im CD-Gerät nicht nur bei höchster Empfindlichkeit ($0,2 \text{ m}^{\circ}/\text{cm}$) vermessen, sondern auch mit Hilfe des eingebauten Datenprozessors über bis zu 16 einzelnen Spektren derselben Probe gemittelt, um das Signal/Rausch - Verhältnis zu verbessern.

Abb. 43 faßt vergleichbare Original-CD-Spektren von 33 verschiedenen Helicenproben zusammen und zeigt, daß die beschriebenen Maßnahmen offenbar nicht ausreichen, einen eindeutigen chiralen Effekt bei der Helicensynthese nachzuweisen.

Nachträgliche Säulen- und HPLC-Reinigungen der Helicenproben, sowie elektronische Differenzbildung von Messungen in entgegengesetzter Magnetfeldrichtung bringen keine Vorteile.

Nimmt man an, daß ein Peak von $0,4 \text{ m}^{\circ}$ noch identifiziert werden kann, so erlaubt die CD-Methode eine enantiomere Reinheit von $1,5 \cdot 10^{-3}$ nachzuweisen, wobei berücksichtigt wurde, daß bei 1 cm Schichtdicke keine größeren Helicenkonzentrationen als etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ vermessen werden können.

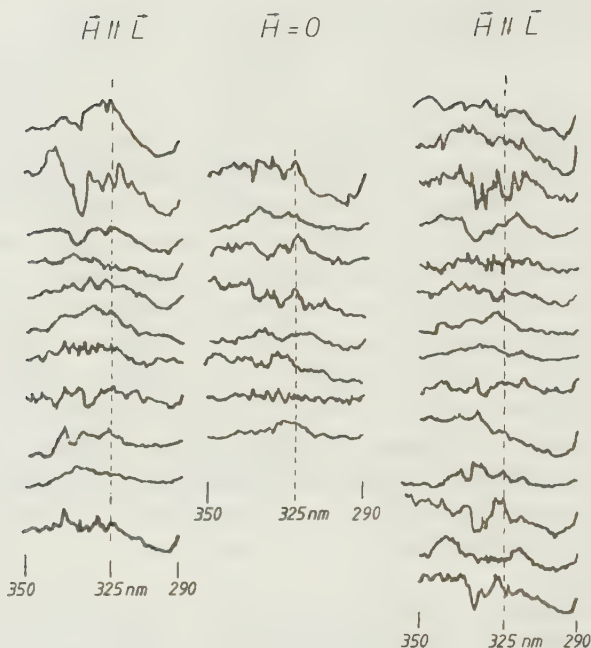


Abb. 43: Zusammenfassung von 33 unabhängigen CD-Spektren gereinigter Helicenproben, die im Magnetfeld von 1,25 T mit UV-Licht parallel (linke Spalte) oder antiparallel zum Feld (rechte Spalte) synthetisiert wurden. Mittlere Spalte: Bestrahlungen im ausgeschalteten Magneten oder außerhalb des Magneten. Die Ausschnitte der Spektren reichen von 350 nm bis 290 nm, die Markierung weist auf das erwartete Peakmaximum bei 325 nm hin. Ein Ausschlag um 35 mm nach oben entspräche einem CD-Effekt von -1 m° . Etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Helicen in Acetonitril, $d = 1 \text{ cm}$.

Günstiger erscheint daher die Prüfung auf optische Aktivität im einfachen Polarimeter. Da hier im gelben Na-Licht gemessen wird, stören die UV-Absorptionen des Helicen nicht, und es können größere Mengen eingesetzt werden.

Nach dem Ende der Helicensynthesen wurden deshalb Proben der gleichen Art vereint und im Polarimeter bei 589 nm mit 10 cm Schichtdicke vermessen:

Lichteinstrahlung relativ zur Magnetfeldrichtung	Helicenkon- zentration in [M]	Drehwert α in [m°]
parallel	$2,1 \cdot 10^{-5}$	+8
antiparallel	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0

Dieser überraschende Befund konnte mangels geeignet synthetisierten Helicenmaterials nicht überprüft werden. Die Tatsache aber, daß der eine Meßwert Null und nicht etwa -8 m° beträgt, deutet darauf hin, daß der positive Wert ein Artefakt ist sein dürfte. (Die Genauigkeit dieser Messungen beträgt ungefähr 1 m°).

Schließlich wurde versucht, optische Überschüsse durch Einsatz des Sensibilisators Pyren (im Verhältnis 1:1 den Vorstufenlösungen beigemischt) sichtbar zu machen. Möglicherweise wird das Pyren bei Bestrahlung im Magnetfeld chiral beeinflusst und überträgt dann seine Anregungsenergie unterschiedlich stark auf die L- bzw. die R-Form der Helicenvorstufen. Jedoch zeigt auch diese Versuchsserie mit Pyren keine signifikanten CD-Banden und damit keine enantiomeren Überschüsse.

Aufgrund dieser Messungen kann also kein optisch aktiver Magnetfeldeffekt bei der Helicensynthese nachgewiesen werden.

4.2.3 Das trans/cis - Gleichgewicht der Helicenvorstufe

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie empfindlich das Vorstufengleichgewicht auf äußere Einflüsse reagiert, und insbesondere, wie ein starkes statisches Magnetfeld dabei die Bildung der cis-Form begünstigt.

Die Variation des trans/cis - Gleichgewicht wird in der Literatur über Helicen vernachlässigt, weil dabei ein schnelles Photogleichgewicht angenommen wird. Tatsächlich ist in den hier gezeigten Messungen das trans/cis - Verhältnis (im folgenden mit t/c abgekürzt) von der Bestrahlungszeit abhängig, und je nach Versuchsbedingungen wird die Konstanz des Verhältnisses erst nach 1/4 bis 8 Stunden Bestrahlungsdauer erreicht. Um das reine Gleichgewicht möglichst ohne Nebenreaktionen zu messen, wird die Vorstufenlösung mit Stickstoff gespült und dann bestrahlt. Abb. 44 zeigt das nur langsame Erreichen des Gleichgewichtswertes von etwa $t/c = 4,5$.

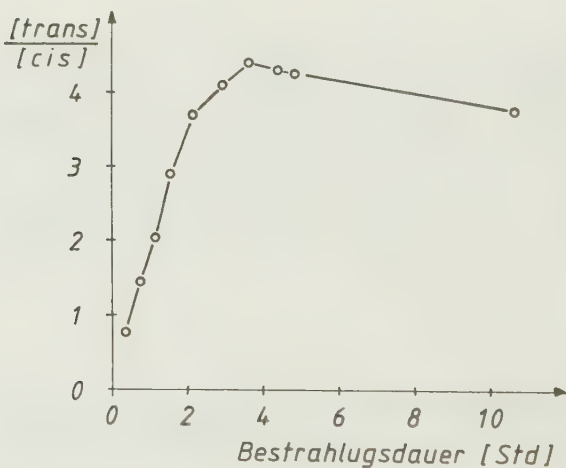


Abb. 44: Das Gleichgewicht der Helicenvorstufen bei der UV-Bestrahlung (Xe, 150 W) von 1g/l cis(I) in Acetonitril im ausgeschalteten Magneten. Nach jeder Entnahme eines Aliquots für die HPLC-Messung wird wieder mit N_2 gespült.

Die spätere Absenkung von t/c deutet darauf hin, daß störende Nebenreaktionen nicht ganz vermieden werden können (die Dihydroform III entsteht z.B., Abb. 6, S. 19).

Als Vergleich zur Photoreaktion wird eine Probe der Vorstufen in Acetonitril unter Rückfluß gekocht (90°C), um das thermische t/c - Gleichgewicht zu bestimmen (Abb. 45).

Mit Luftsauerstoff liegt dieser Wert bei etwa $t/c = 1,4$. Danach wird durch eine Kapillare Stickstoff eingeblasen, wodurch innerhalb von 8 Stunden ein neues Gleichgewicht von etwa $t/c = 2,5$ erreicht wird.

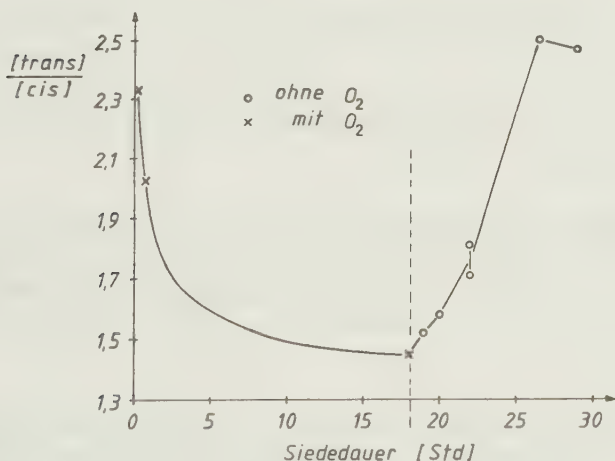


Abb. 45: Thermisches t/c - Gleichgewicht bei 90°C mit und ohne Anwesenheit von Sauerstoff. Etwa 1 g/l Vorstufen in Acetonitril werden unter Rückfluß gekocht ($T=90^{\circ}\text{C}$).

Aus dem (hier nicht abgebildeten) HPLC-Chromatogramm geht außerdem hervor, daß bei dieser thermischen gegenüber der photochemischen Behandlung sehr wenig Nebenprodukte auftreten. Damit werden diese niedrigen Werte wahrscheinlich nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht des t/c - Verhältnisses lie-

gen, während die höheren Werte bei Bestrahlung für einen anderen Reaktionsweg der Isomerisierung sprechen (evtl. Exciplexbildung mit t/c - Isomerisierung im Triplett-Zustand <90>).

Nebenreaktionen verschieben das Gleichgewicht zugunsten der trans - Vorstufe, weil das reaktivere cis dem System bevorzugt entzogen wird.

Dem entspricht auch der wiederum erhöhte t/c - Wert bei Zugabe von Jod, welches die Reaktion zum Helicen (IV) und Hauptprodukt (VI) entscheidend beschleunigt. t/c steigt hier auf etwa Neun (ohne Abb.).

Um den Einfluß des Magnetfeldes auf die Helicensynthese zu präzisieren, wird auch speziell die t/c - Isomerisierung betrachtet. Dazu gibt es in der Literatur zwei Beispiele, die allerdings beide sensibilisierte t/c - Isomerisierungen des Stilben beschreiben:

Gupta + Hammond <91> finden, daß t/c - Gleichgewicht im photostationären Zustand durch die Wirkung eines 0,9 T Magneten um 9 % zur cis-Form verschoben ist, wenn Benzophenon zugesetzt wird. Ohne diesen Sensibilisator finden sie keinen Magnetfeldeffekt.

Leshina et. al. <36> betrachten nur die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung vom trans- zum cis-Stilben und finden im Gegensatz zu <91> mit Benzophenon keinen Effekt. Allerdings messen sie mit Pyren als Sensibilisator eine 30 prozentige Erhöhung des trans-Anteils bei Magnetfeldern von 10^{-2} bis 1 T.

Der Sensibilisator Benzophenon erweist sich in dieser Arbeit als wirkungsloser Zusatz, daher werden im Folgenden nur die Magnetfeldeinflüsse auf das t/c - Verhältnis ohne zusätzlichen Sensibilisator beschrieben:

Abb. 46 zeigt den deutlichen Magnetfeldeinfluß auf die Isomerisierung der Helicenvorstufen auch ohne Sensibilisator. Die

t/c-Verhältnisse im ausgeschalteten bzw. im 1,25-T-Feld erreichen beide, ausgehend von der gleichen Stammlösung, nach etwa 15 min ein t/c-Maximum, um danach relativ langsam abzufallen. Nach etwa 1/2 Stunde ist der Unterschied beider Kurven am größten, dann ist im Magnetfeld der cis - Anteil um ca 20 % größer geworden als in der Reaktion ohne Feld. Dabei handelt es sich offenbar um einen kinetischen Effekt, denn der spezifische Magnetfeldeinfluß verschwindet nach 1,5 Stunden Bestrahlung wieder.

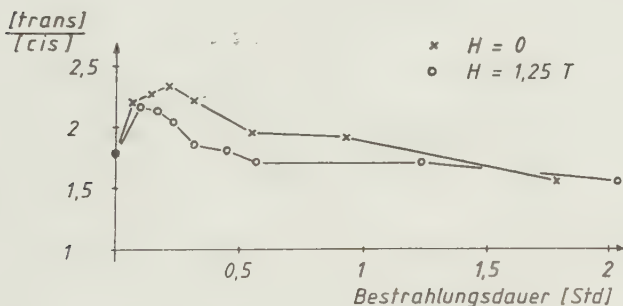


Abb. 46: Magnetfeldeinfluß auf das t/c-Verhältnis bei UV-Bestrahlung von 1 g/l Helicenvorstufen in Acetonitril.

In weiteren Experimenten wird die Abhängigkeit des hier gefundenen Effektes von der Feldstärke untersucht. Dazu werden die Vorstufenlösungen jeweils nur 15 min bestrahlt und sofort durch HPLC analysiert (Abb. 47).

Abb. 47 zeigt im unteren Teil den normalen Ansatz, also nur mit Luftsauerstoff aber ohne Jodzusatz. Wieder erzeugt das Magnetfeld einen etwas höheren cis - Anteil, und zwar monoton zunehmend mit der Feldstärke.

Der obere Teil zeigt den gleichen Versuch, aber mit Jodzusatz, wodurch die cis - Vorstufe laufend aus dem Gleichgewicht entfernt wird, also t/c gegenüber den Experimenten ohne Jod erhöht ist.

Mit Jod im Versuchsansatz scheint der Magnetfeldeffekt bis 0,8 T die cis - Vorstufe zu begünstigen, bei 1,2 T aber die trans-Vorstufe. Ein ähnliches Maximum des Feldeffektes bei mittleren Feldstärken fanden auch **Leshina et. al.**<36>, allerdings bei sensibilisierten Photoreaktionen.

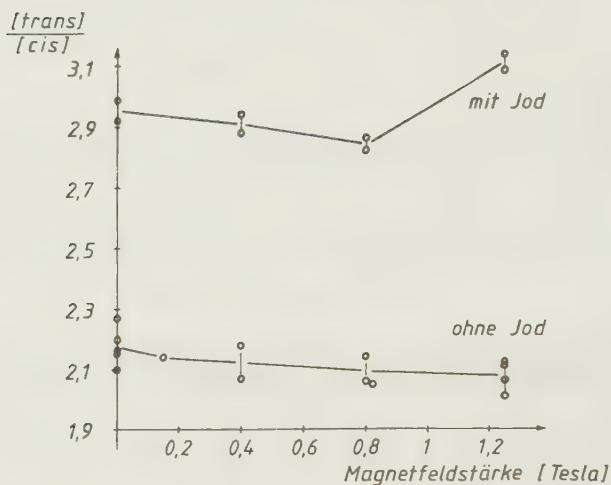


Abb. 47: Magnetfeldeinfluß auf je 15 min UV-bestrahlte Helicenvorstufen (I+II) bei verschiedenen Magnetfeldstärken, 0,5 g/l in Acetonitril. Mehrfachbestimmungen beziehen sich z.T. auf die HPLC-Analyse derselben Probe, z.T. aber auch auf unabhängige Bestrahlungen.

4.2.4 Helicensynthese im Tween 80

Asymmetrische Synthese im allgemeinen innerhalb anisotroper Medien wurde bisher nur in thermotropen, cholesterischen Flüssigkristallen durchgeführt <92>, mit nie mehr als 2% enantio-merer Reinheit als Ausbeute.

Zwei Arbeitsgruppen veröffentlichten bislang die asymmetrische Synthese von *Helicen* in einem Flüssigkristall.

Nakazaki et.al. <93> verdrillen einen nematischen Flüssigkristall zwischen zwei Glasplatten und induzieren so auf mechanische Weise wahlweise Links- oder Rechtsdrehung des entstehenden Helicens mit optischen Ausbeuten < 0,1%.

Hilbert et.al. <94> zeigen, daß etwa 30% des erzielten enantiomeren Überschusses (dieser beträgt 0,3%) ihrer Helicensynthese auf die makroskopische Struktur des verwendeten cholesterischen Flüssigkristalls zurückzuführen ist. Der andere Teil der erzeugten optischen Aktivität kommt durch die spezifisch chirale Wechselwirkung einzelner Moleküle von Lösung und Gelöstem zustande.

Um auch beim Tween 80 den Einfluß der Überstruktur von der Wechselwirkung in Lösung zu trennen, wird die Helicensynthese zunächst in reinem, flüssigen Tween 80 ohne Wasserzusatz durchgeführt, d.h., ohne daß die interessante flüssigkristalline Struktur vorliegt.

Die Bestrahlungseinrichtung ist dieselbe wie zur Untersuchung des cis/trans-Verhältnisses (Kap. 4.2.3), nur ohne Magnet.

Es stellt sich heraus, daß die Synthese unter diesen Bedingungen nur mit geringen Ausbeuten abläuft.

So wird zum Erzeugen einer bestimmten Helicenmenge in reinem Tween 80 eine Bestrahlungszeit benötigt, die etwa 100 länger ist als die Reaktionszeiten bei Synthesen in Cyclohexan. Die Gründe dafür dürften folgende Tween 80-Eigenschaften sein:

- zu hohe Viskosität
- zu starke Lichtabsorption
- die große Polarität des Tween80 (Helicenausbeuten sinken mit der Polarität des Lösemittels <62>)

Zusätzlich zur verlangsamten Reaktion tritt auch noch eine ungünstige Verschiebung der Produktzusammensetzung ein. Abb. 48 zeigt, daß zwar das t/c-Verhältnis in etwa gleich dem Wert in organischem Lösemittel und auch konstant ist, aber daß im Tween 80 erheblich mehr Hauptprodukt(VI) gegenüber Helicen entsteht als normalerweise. Das Hpt./Hel.-Verhältnis liegt in Cyclohexan zwischen Zwei und drei (Kap. 4.2.1, Abb. 40,) im Tween 80 jedoch anfangs bei 20 und nie unter vier.

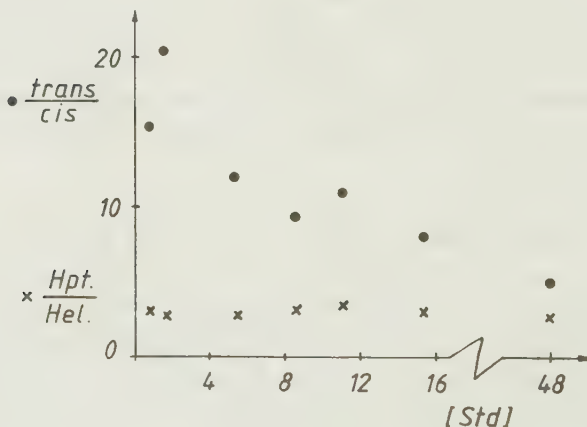


Abb. 48: Verhältnis der Ausgangsstoffe und dasjenige der Produkte einer UV-Bestrahlung von 1mg/ml Helicenvorstufe in reinem Tween 80.

Das Absinken des Hpt./Hel.-Verhältnisses legt für große Helicenausbeuten lange Bestrahlungszeiten nahe, andererseits finden diese ihre Grenze durch die Tatsache, daß Helicen photochemisch labil ist und asymmetrischen Abbau erleidet. Das be-

deutet, daß zu lange Einstrahlung von cpl nach Beendigung der Helicensynthese zum bevorzugten Abbau des Enantiomers führt, welches eben erst im Überschuß entstanden war. Dieser Effekt verschiebt also das Enantiomerenverhältnis in die Gegenrichtung und mindert so die optische Ausbeute <59>.

Die dreitägige (!) Bestrahlung von 0,7 mg/g Vorstufen in Tween 80 erbringt nach sorgfältiger Aufarbeitung (siehe Methoden-teil) 800 μ l (eine Küvette voll) einer $3 \cdot 10^{-5}$ M Helicenlösung in Methanol. Dies zeigt im CD-Spektrum bei 322 nm einen deutlichen 0,2 m° Linkspeak, entsprechend einer enantiomeren Reinheit von 0,1% an M(-)-Hexahelicen bei Bestrahlung der Vorstufen mit "unpolarisiertem" Licht in reinem, flüssigen Tween80.

Daraufhin werden die gleichen Bestrahlungen wie zuvor durchgeführt, diesmal aber mit den Vorstufen im Tween 80/Wasser-Flüssigkristall.

Durch den Wasserzusatz werden jedoch die Bedingungen für die Helicensynthese noch weiter verschlechtert (große Viskosität und Polarität). So nimmt nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte weiter ab, sondern es wird auch das Helicen gegenüber dem Hauptprodukt(VI) weiter zurückgedrängt auf einen Wert von etwa Hpt./Hel. = 60.

Damit aber sind so große Ansätze erforderlich, daß es in vernünftigem Rahmen nicht gelingt, genügend Helicen für die spektroskopische Untersuchung herzustellen.

Diese eigentlich interessierende Vergleichsmessung - asymmetrische Helicensynthese im Flüssigkristall - muß daher entfallen. (Vergl. aber die entsprechenden Versuche mit Cr(Ox)₃ in Kap. 4.3.2).

4.3 Die Photoinversion des Trioxalatochromat(III)

4.3.1 Asymmetrische Synthese mit zirkularpolarisiertem Licht sowie im Magnetfeld

Wie beim Helicen wird auch hier zunächst durch Bestrahlungen mit cpl geprüft, welche enantiomeren Reinheiten erwartet werden dürfen (Apparaturen und Herstellung des Salzes siehe Methodenteil).

In Abb. 49 oben ist das UV-Spektrum gezeigt, es entspricht den Literaturdaten <69>. Darunter zeigt das CD-Spektrum einer rcpl-bestrahlten $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ - Probe einen Rechtspeak bei 545 nm und einen Linksbuckel um 414 nm, das entspricht einer enantiomeren Reinheit von 3,1 % (Einzelheiten im Methodenteil).

Ähnlich ergibt lcpl - Bestrahlung das S-(-)- $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ und damit negative Peaks bei 545 nm.

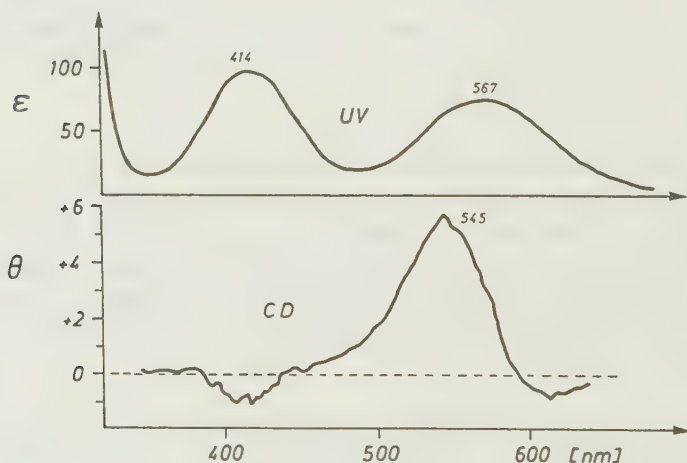


Abb. 49: CD-Spektrum einer $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ - Lösung in Wasser, $d = 1\text{cm}$, die zuvor 4,5 Stunden mit grünem rcpl bestrahlt wurde. Zum Vergleich das UV-Spektrum.

Das UV-Spektrum einer 1,4 mM $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösung in Wasser ändert sich auch nach zweimonatiger Aufbewahrung praktisch nicht, d.h., $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen sind stabil. Die einzig auftretende Reaktion ist offenbar der intramolekulare Ligandenaustausch, der zur erwünschten optischen Isomerisierung führt. Dies gilt auch für Tween80-haltige Lösungen, so daß das $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ als relativ einfach zu handhabendes und wiederverwendbares Reaktionssystem anzusehen ist.

Als problematisch erweist sich allerdings bei allen Experimenten die Autoracemisierung des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$, die durch Temperatursenkung oder Zusatz von organischen Lösemitteln vermindert werden kann (Aceton, Methanol). Die Wirkung der Lösemittel erfordert jedoch mindestens 15-prozentige Zumischungen, so daß bei wässrigen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen wegen des unerwünschten Verdünnungseffektes darauf verzichtet wird.

Abb. 50 zeigt zwei Autoracemisierungen bei verschiedenen Temperaturen, die Meßpunkte sind mit einer logarithmischen Funktion angepaßt und ergeben Halbwertszeiten von

$t_{1/2} \approx 13$ min bei 25°C , und

$t_{1/2} \approx 120$ min bei 6°C

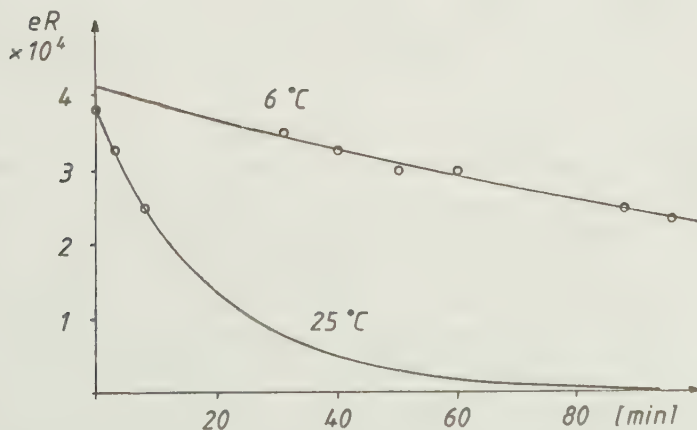


Abb. 50: Autoracemisierung von cpl - bestrahlten 2 mM $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ - Lösungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die 6°C -Probe enthält noch 6 % Aceton.

Da auch die Einstrahlung "unpolarisierten" Lichtes die Racemisierung beschleunigt <71>, erreicht man durch cpl-Bestrahlungen nur einen Grenzwert an optischer Aktivität, der temperaturabhängig ist und das Gleichgewicht zwischen optischer Enantiomerisierung <68> und Racemisierung darstellt. Dies Gleichgewicht ist bei den hier durchgeführten Bestrahlungen nach drei bis vier Stunden erreicht, das entspricht den Ergebnissen von **Stevenson + Verdieck** <66>(siehe auch Abb. 52). Längere Bestrahlungszeiten sind also nutzlos.

Um den Magnetfeldeinfluß auf das $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -System zu prüfen, werden 2mM Lösungen im 1,25 Tesla Feld mit grünem Licht bestrahlt und dann sofort das CD-Spektrum um 550 nm aufgenommen. In keinem Experiment zeigt sich hier ein signifikanter Effekt, weder bei Lichteinstrahlung parallel, noch antiparallel zum Magnetfeld!

Um etwaige enantiomere Überschüsse besser zu konservieren wurde in einem Experiment nach der Bestrahlung im Feld (eine Probe parallel, eine Probe antiparallel zum Feld) Methanol zugesetzt und die nun 1,6 mM $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen im Polarimeter vermessen. Auch hier konnte keine optische Aktivität festgestellt werden.

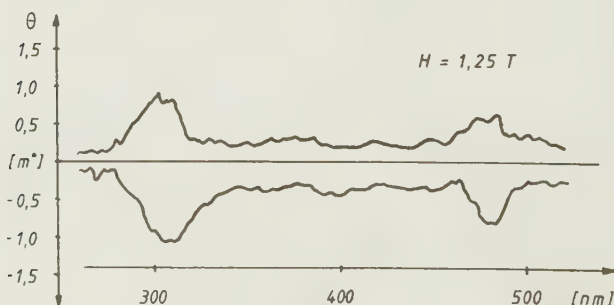


Abb. 51: MCD-Spektrum einer 1 mM wässrigen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösung; $H = 1,25 \text{ T}$; $d = 1 \text{ cm}$. Oben: Licht antiparallel zum Feld; unten: parallel

Verfolgt man jedoch das CD-Spektrum der im Magnetfeld bestrahlten $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen bis ins UV-Gebiet, zeigen sich gelegentlich kleine Effekte um 310 nm, allerdings durch das hohe Grundrauschen in diesem Bereich stark gestört. Dies ist aber gerade die Wellenlänge der einen von zwei MCD-Banden des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$! (Abb. 51).

Weiterführende Arbeiten müßten klären, ob hier ein echter Zusammenhang besteht.

4.3.2 Die Trioxalatochromat-(III)-Inversion in Tween 80 und im Flüssigkristall Tween 80/Wasser

4.3.2.1 Bestrahlungen in Tween 80 und Tween 80/Wasser

Aus wässrigen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen lassen sich relativ leicht zusammen mit Tween 80 homogene Mischungen herstellen. Doppelbrechende, flüssigkristalline Proben gelingen, wenn beim Durchmischen auf etwa 80°C, also über den Schmelzpunkt, erwärmt wird. Nach verschiedenen Reifungszeiten der Mesophase wird dann das eingeschlossene $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ mit grünem, "unpolarisiertem" Licht betrachtet, in der Erwartung, daß die optisch aktiven Eigenschaften des Tween zu selektiver Isomerisierung des Salzes führen. Die Bestrahlung und Aufarbeitung der Proben für die CD-Messungen sind im Methodenteil beschrieben.

Sämtliche der im Folgenden zu beschreibenden Experimente mit $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween führen tatsächlich zum Überschuß des S-(-)- $\text{Cr}(\text{Ox})_3$, also zu negativen Hauptbanden im CD-Spektrum, qualitativ ähnlich zu den in Abb. 49 dargestellten Spektren.

Dies steht in direktem Zusammenhang mit dem Befund, daß Tween 80 selbst im Polarimeter Linksdrehung zeigt (s.o.), und auch das CD-Spektrum über den ganzen sichtbaren Bereich leichte negative Elliptizität aufweist (nicht abgebildet).

Wird $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in den doppelbrechenden Mesophasen von Triton X100 oder Triton N57 bestrahlt, treten erwartungsgemäß in keinem Fall enantiomere Überschüsse auf.

Besonders interessant ist auch hier wieder die Frage, ob die induzierte Chiralität bei $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Bestrahlungen auf einfache

molekulare Wechselwirkungen oder auf eine helikale, übermolekulare Ordnung zurückzuführen ist.

Deshalb werden zahlreichen Bestrahlungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween/Wasser verschiedener Zusammensetzung durchgeführt.

Grundsätzlich sind dabei die Überschüsse an $(-)\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechendem Tween/Wasser am größten, bei mehr Wasseranteil am kleinsten. Wird gegenüber der doppelbrechenden Mischung mehr Tween zugemischt, sollten auch die molekularen Wechselwirkungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ mit den optisch aktiven Tween-Molekülen zunehmen. Dennoch sind in diesem Fall die $(-)\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Überschüsse *geringer* als im doppelbrechenden Gemisch (allerdings sind sie immer noch größer als im Fall des Wasserüberschusses mit Tween/Wasser = 40/60 (Gew); Abb. 52).

Dies beweist, das übermolekulare Anordnungen im anisotropen Tween/Wasser Flüssigkristall eine ordnende Kraft auf die $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle ausüben, so daß eine zusätzliche chirale Induktion durch diese Struktur erzeugt wird. Dies wird im folgenden Kapitel weiter diskutiert.

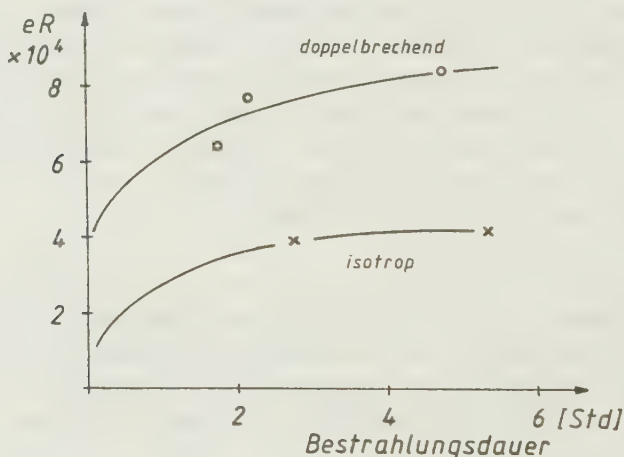


Abb. 52: Enantiomere Überschüsse an $(-)\text{Cr}(\text{Ox})_3$ bei Bestrahlungen von 34 mM $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween/Wasser mit "unpolarisiertem" (= natürlichem) Licht. 65 Gew% Tween = doppelbrechend und hochviskos; 82 Gew% Tween = nicht doppelbrechend und flüssig. Noch niedrigere enantiomere Reinheiten werden bei Bestrahlungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween80/Wasser-Mischungen erzielt, die weniger als 65 Gew% Tween80 enthalten.

4.3.2.2 Die Dunkelreaktion des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween 80

Ein interessanter Effekt wurde bei Analyse der Blindproben sichtbar:

Wird eine Lösung von racemischem $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechendem Tween80/Wasser dunkel aufbewahrt, zeigt sich auch hier nach einiger Zeit ein deutlicher Überschuß an $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$, der in etwa halb so groß ist wie bei den Bestrahlungen (Abb. 53).

Werden $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Lösungen in *nicht doppelbrechendem* Tween/Wasser dunkel gelagert, liegt die "selbst induzierte" optische Aktivität nur im Bereich der Nachweisgrenze von $eR = 10^{-4}$.

Da hier wiederum die Struktur der anisotropen Mesophase die entscheidende Rolle spielt, werden die erzielten enantiomeren Überschüsse in Abhängigkeit von der (strukturbildenden) Reifungsdauer bestimmt (Abb. 53).

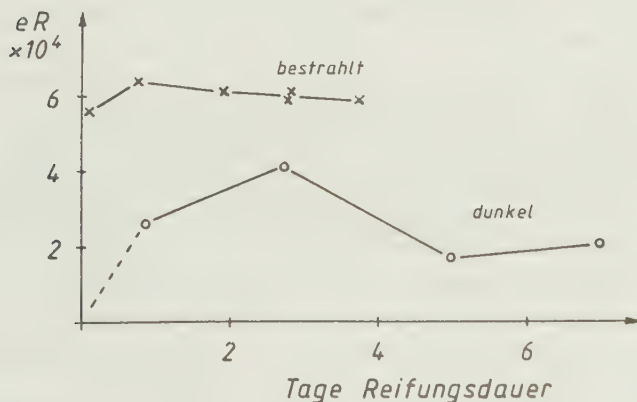


Abb. 53: Überschuß an $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$ in 36 mM Lösungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechendem Tween/Wasser in Abhängigkeit von der Reifungsdauer der Mesophase. o dunkel aufbewahrte Proben; x nach verschiedenen Reifungszeiten je 1½ Stunden mit "unpolarisiertem" Licht bestrahlt.

Abb. 53 zeigt, daß die Bestrahlung einer etwa einen Tag alten Probe die größte optische Ausbeute ergibt. Dies entspricht dem Ergebnis aus Kap. 4.1.2, daß auch die induzierten CD-Peaks (Summe aus CD und LD) sowie der Kontrastreichtum der beobachteten Texturen nach einem Tag Reifung am stärksten sind.

Bei dunkler Lagerung ohne irgendeine Beeinflussung der Probe erscheint das Maximum der optischen Aktivität erst nach etwa drei Tagen, liegt also schon in der Phase, wo die Struktur des Flüssigkristalls bereits wieder zusammenbricht.

Offenbar reicht die chirale Wechselwirkung der Tween-Mesophase mit den $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Molekülen aus, um selbst durch thermische Isomerisierung bei Raumtemperatur zum optischen Überschuß zu führen. Dabei erzeugt diese dunkle Hydrolyse nach ca. drei Tagen ein Maximum an optischer Aktivität, das dann von der bereits zusammenbrechenden Struktur des Flüssigkristalls bestimmt wird.

Würde diese Dunkelreaktion nach dem gleichen Mechanismus ablaufen wie die Isomerisierung bei Bestrahlung, sollten die enantiomeren Überschüsse im Dunklen sich im Laufe der Zeit an die Werte der Photoreaktion annähern, denn in diesem Fall läge das Gleichgewicht des Enantiomerenverhältnisses bei beiden Reaktionen gleich. (Dabei würde dies Gleichgewicht bei Bestrahlung lediglich etwas eher erreicht werden als bei der thermischen Reaktion im Dunklen). Dies ist aber offenbar nicht der Fall, denn die Kurvenverläufe in Abb. 53 treffen sich nicht. Die Differenz der beiden Kurven in Abb. 53 zeigt also einen reinen Photoeffekt an, dessen chirale Induktion von anderer Art sein muß als die Dunkelreaktion (s. Kap. 5, Diskussion).

Unabhängig voneinander führen also einerseits die Strukturbildung (Abb. 52), und andererseits die Bestrahlung (Abb.53) von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween80/Wasser zur deutlichen Erhöhung der optischen Ausbeute, so daß folgende Mechanismen zur Erklärung vorgeschlagen werden:

Bei den Dunkelreaktionen sind die molekularen chiralen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gastmolekülen entscheidend: im isotropen Fall die Dimerbildung, im flüssigkristallinen Zustand zusätzlich die chiral verzerrende Interkalation der

Gastmoleküle in die Tween80/Wasser-Helix. Demgegenüber kann nur ein zusätzlicher dritter Mechanismus die besonders große chirale Induktion bei *Bestrahlung* in doppelbrechendem Tween80/Wasser erklären, nämlich die Hintereinanderreihung der $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle in Form einer Helix durch Interkalation. Diese Anordnung kann in enantioselektiver Weise elektronisch angeregt werden und erzeugt so den beobachteten zusätzlichen chiralen Effekt bei Bestrahlung (s.S. 30).

Da ausschließlich $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ mit *linksdrehendem* optischen Überschuß entsteht, kann auch auf die Händigkeit der Tween 80/Wasser-Überstruktur geschlossen werden:

Aus Kapitel 4.3.1 ist bekannt, daß rcpl , also linkshelikales Licht, auch linksdrehendes $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$ erzeugt. Dieses rcpl wird aber bevorzugt von linkshelikale hintereinander angeordneten $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Molekülen absorbiert, die in einer ebensolchen Tween80/Wasser-Matrix interkaliert sein müssen. Das bedeutet, daß die Tween80/Wasser-Struktur linkshelikalen Charakter haben muß.

Da auch beim flüssigen Tween/Wasser mit Tween-Überschuß die Bestrahlung einen zusätzlichen chiralen Effekt ergibt, ist offenbar auch diese Phase nicht wirklich isotrop, sondern enthält die gleichen helikalen Strukturelemente wie die doppelbrechende Mesophase, nur unzusammenhängend.

4.3.2.3 Die Kinetik der Gesamtreaktion des Trioxalatochromat-(III) im Tween 80

Die photochemische Enantiomerisierung des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ ist reversibel. Wenn die Bestrahlung einer Probe beendet wird, überwiegt die Autoracemisierung und der enantiomere Überschuß sinkt gegen den Grenzwert der Dunkelreaktion, jedoch nicht gegen Null.

Abb. 54 bestätigt, daß unabhängig von der Vorbehandlung alle Lösungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechendem Tween/Wasser dies Verhalten zeigen. Die optische Aktivität ganz unbestrahlter Proben steigt dem Grenzwert entgegen, sie fällt bei vorher bestrahlten Proben zum Grenzwert ab.

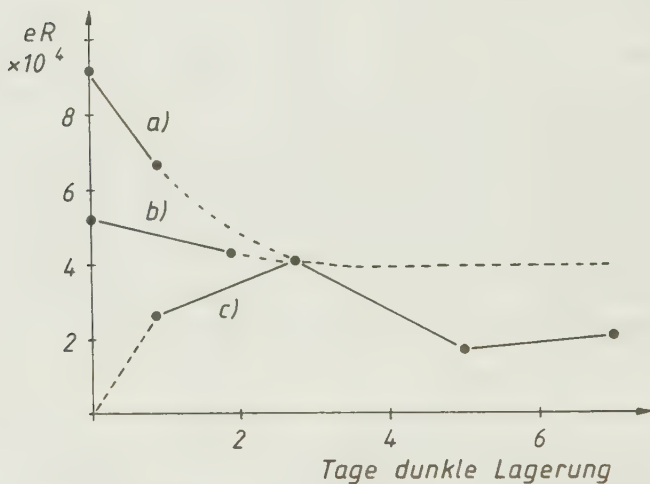


Abb. 54: Änderung des Überschusses von $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechenden Tween/Wasser-Proben bei Aufbewahrung im Dunklen. Der Anfangswert des enantiomeren Überschusses wurde durch verschieden lange Bestrahlung mit "unpolarisiertem" Licht erzeugt. Gestrichelte Linien sind Annahmen. Weitere Diskussion im Text.

Die Kinetische Auswertung der Photoreaktion muß fünf überlagerte Mechanismen erfassen:

- 1) Photoenantiomerisierung = Erzeugung enantiomerer Überschüsse durch Licht
- 2) Photoracemisierung = Abbau enantiomerer Überschüsse durch Licht

- 3) Autoenantiomereisierung = Erzeugung enantiomerer Überschüsse durch die Isomerisierung im Dunklen
- 4) Autoracemisierung = Abbau enantiomerer Überschüsse durch die Isomerisierung im Dunklen
- 5) Änderung der chiralen Induktionskraft durch Reifung der Mesophase

Da keiner dieser Prozesse unabhängig gemessen werden kann, sind die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten nicht zu berechnen, sinnvolle Annahmen können aber Abschätzungen liefern: Nimmt man für alle Reaktionen exponentiellen Verlauf an und vernachlässigt bei den einzelnen Meßkurven untergeordnete Einflüsse, so lassen sich alle drei Meßkurven in Abb. 54 durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{eR - eR_{End}}{eR_A - eR_{End}} = e^{-kt} \quad 1)$$

mit

eR = aktuelle enantiomere Reinheit

eR_A = Anfangswert der eR

eR_{End} = Endwert der eR im photostationären Zustand

Nimmt man weiter für Abb. 54 einen $eR_{End} = 4 \cdot 10^{-4}$ an, so lassen sich folgende Halbwertszeiten berechnen:

Autoracemisierung der Kurve a): $t_{1/2} \approx 18$ Std.

Autoracemisierung der Kurve b): $t_{1/2} \approx 18$ Std.

Anstieg der Autoenantiomereisierung in Kurve c): $t_{1/2} \approx 12$ Std.

Die $t_{\frac{1}{2}}$ -Werte liegen in gleicher Größenordnung und deuten auf den gleichen Isomerisierungsmechanismus bei Autoenantiomerisierung und Autoracemisierung hin.

Um die Photo- und auch die Dunkelreaktion kinetisch zu erfassen, wurde von **Stevenson + Verdick** <67> eine Gleichung entwickelt, die hier jedoch zu falschen Ergebnissen führt, weil sie von wässrigen Lösungen ausgeht und die Tween 80-Effekte nicht berücksichtigen kann.

Beschränkt man sich auf die einfache Beschreibung der Reaktionen in Abb. 52 als Exponentialfunktionen gemäß Gleichung 1), ergeben sich folgende Halbwertszeiten für die photoinduzierte Bildung eines Überschusses an $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$:

in flüssigem Tween/Wasser mit Überschuß an Tween 80:
 $t_{\frac{1}{2}} \approx 80 \text{ min}$

in anisotropem flüssigkristallinem Tween 80/Wasser:
 $t_{\frac{1}{2}} \approx 80 \text{ min}$

Darin enthalten sind alle diskutierten Prozesse, also photoinduzierte Isomerisierung, thermische Isomerisierung sowie auch chirale Effekte der Tween80/Wasser-Matrix.

Die langsamen Dunkelreaktionen in Tween 80 ($t_{\frac{1}{2}} = \text{fast ein Tag}$) werden also von der wesentlich schnelleren Photoreaktion überdeckt, so daß die Gesamtreaktion in Abb. 52 mit einer Halbwertszeit von nur 80 Minuten abläuft. Dieser Wert ist unabhängig davon, ob Tween/Wasser "isotrop" oder anisotrop vorliegt, d.h., der Mechanismus der photoinduzierten Isomerisierung ist in beiden Fällen derselbe (durch Lichteinstrahlung beschleunigter intramolekularer Ligandenaustausch), nur die Effizienz der chiralen Diskriminierung im doppelbrechenden Tween/Wasser ist erhöht.

Bei der Suche nach symmetrieverletzenden Einflüssen auf die Chemie der präbiotischen Erdoberfläche stößt man u.a. auf die Kombination aus Sonnenlicht und Erdmagnetfeld. Die Komponente des Lichtes, welche parallel zum Feld verläuft, sollte aufgrund theoretischer Überlegungen eine absolute asymmetrische Synthese ermöglichen, und zwar auf der Nordhalbkugel mit der einen, auf der Südhalbkugel mit der anderen enantiomeren Form im Überschuß.

Nimmt man erstens an, daß das Leben im Ozean entstand, und zweitens, daß die Land/Wasser Verteilung - wie heute - auf beiden Hemisphären ungleichmäßig war, so ist die Bildung eines globalen enantiomeren Überschusses denkbar.

Das Erdmagnetfeld kehrt sich zwar in unregelmäßigen Abständen um (die Perioden dauern etwa von $5 \cdot 10^4$ bis zu $5 \cdot 10^7$ Jahre <95>), aber die Dauer einer solchen Periode könnte durchaus genügen, um den dabei gebildeten Überschuß durch Verstärkungsmechanismen festzuschreiben.

Diese direkte absolute asymmetrische Synthese mit Licht parallel zum Magnetfeld, wie sie in dieser Arbeit nachvollzogen wird, führte in keinem Experiment zu deutlicher optischer Aktivität. Ohne weitere Verstärkungsmechanismen sind diese Effekte offenbar kleiner als die Nachweisgrenze des CD-Gerätes (Tab 3).

Wenn auch das Magnetfeld keinen sichtbaren enantiomeren Überschuß hervorrufen kann, wird ein Feldeinfluß jedoch in anderer Hinsicht deutlich:

Das Vorstufengleichgewicht bei der Helicensynthese wird durch ein statisches Magnetfeld verschoben, sodaß auch der Reaktionsverlauf selbst vom Feld abhängig sein muß.

Der hier zum erstenmal beobachtete Magnetfeldeinfluß auf eine *unsensibilisierte* t/c - Isomerisierung könnte folgendermaßen erklärt werden:

Durch Lichtanregung öffnet sich die zentrale Doppelbindung der Helicenvorstufe in den antibindenden π^* - Zustand, wodurch freie Drehbarkeit um die verbliebene Einfachbindung und damit t/c - Isomerisierung möglich ist (Abb. 55).

Das entstandene Diradikal liegt im Singulett-Zustand (S_1) vor, die Wahrscheinlichkeit der Rekombination zum Ausgangsmolekül ist sehr hoch. Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes jedoch präzessieren die Elektronenspins um die äußere Feldrichtung, und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeiten, denn die chemische Umgebung der Elektronen ist verschieden.

Dieses "rephasing" (siehe Kap 3.1, Abb. 2) führt so zum Triplett-Zustand (T_0), der nicht mehr rekombinieren kann, sondern Zeit für die Umlagerung ins andere Isomere bietet.

Ist das "rephasing" im angeregten cis- anders als im angeregten trans-Isomer, wird der Magnetfeldeinfluß das t/c - Gleichgewicht verschieben.

Dieser Effekt kommt bei den in der Literatur beschriebenen Isomerisierungen des Stilben nicht zum tragen, weil das Molekül symmetrisch ist!

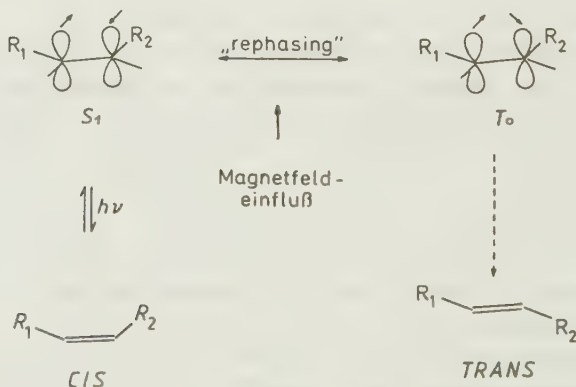


Abb. 55: Einfluß des Magnetfeldes auf ein cis/trans-Gleichgewicht über S_1/T_0 -Vermischung im photochemisch angeregten Zustand. Das "rephasing" kann die Wahrscheinlichkeit des Triplett-Zustandes erhöhen, der durch seine größere Lebensdauer Isomerisierungen erleichtert.

Die Helicenvorstufe selbst ähnelt solchen Stoffen, die sonst als Triplet-Generatoren eingesetzt werden (z.B. Pyren), daher ist es denkbar, daß der photoangeregte Zustand der Helicenvorstufen auch ohne fremde Sensibilisatoren mit genügender Effizienz in einen Triplet T_1 - Zustand übergehen kann. Damit kommt ein weiterer Magnetfeldeffekt in Frage, denn auch der "spin flip" vom S_1 in den T_1 oder T_{-1} -Zustand wird durch Magnetfelder beeinflusst <38>.

Durch die beschriebenen Versuche wird der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Helicensynthese bewiesen, wenn auch nicht direkt chirale Effekte erzielt werden konnten.

Die neben Magnetfeldern als ganz anders geartete Matrix für chemische Reaktionen genutzte Phase aus Tween 80 und Wasser stellte sich während der Experimente zunehmend als hochinteressantes System dar. Zwar ist die Phase aufgrund der langsamen Reifung schwer zu kontrollieren, dafür aber entwickeln sich geordnete chirale Strukturen, die insbesondere beim darin gut löslichen $Cr(Ox)_3$ bemerkenswerte Effekte hervorrufen.

Einige Experimente der vorliegenden Arbeit deuten darauf hin, daß die hier bearbeiteten Flüssigkristalle - zumindest in Verbindung mit $Cr(Ox)_3$ - vom Magnetfeld in ihrer Orientierung beeinflusst werden. Würde sich dies in weiteren Versuchsserien bestätigen, hätte man eine interessante Möglichkeit zur Änderung der Molekülausrichtung, denn die sonst in der Praxis übliche Anwendung eines elektrischen Feldes erzeugt in wässrigen lyotropen Flüssigkristallen Ionenwanderungen und zerstört somit die Phase.

Bei einigen wenigen anderen lyotropen Flüssigkristallen ist aus der Literatur bekannt, daß sie sich in einem statischen Magnetfeld ausrichten können <70; 97>.

Andere Autoren berichten von einem thermotropen Flüssigkristall, daß dort räumlich periodische Ordnungsstrukturen erscheinen, wenn weitab vom Gleichgewicht plötzlich ein starkes statisches Magnetfeld angelegt wird <98; 99>. Räumliche und zeitliche Strukturbildung wiederum sind wichtige Aspekte der

Theorie zur Verstärkung kleiner Effekte, etwa von enantiomeren Überschüssen (siehe mathematische Modelle in Abb. 1).

Auch ohne Magnetfeldeinfluß kann gezeigt werden, daß die Reaktionsbedingungen in anisotropen Medien stark verändert sind.

Dabei ist entscheidend, daß die Reaktanden im Raum mehr oder weniger fixiert sind, wie das in der anisotropen Ordnung der hier bearbeiteten Mesophasen aus Tween 80/Wasser und Triton/Wasser der Fall ist. Ihre ordnende Kraft auf eingeschlossene Gastmoleküle geht deutlich aus den induzierten CD- und LD-Spektren hervor.

Die Einheitlichkeit und Steuerbarkeit der Molekülausrichtung ist natürlich von großer Bedeutung für den Reaktionsablauf. Eine veränderte Produktpalette und sehr spezifische Reaktionsbedingungen machen die Prozessführung in Flüssigkristallen damit für die Anwendung interessant.

Man könnte z.B. prüfen, ob die gewünschte Mesophase auch dann auftritt, wenn etwa Tweenmoleküle an einen immobilen Träger gebunden sind. Wird diese Phase in eine Säule gefüllt und eine Reaktandenlösung durchgepreßt, könnte die Reaktion im Durchlaufbetrieb ohne Verbrauch des Flüssigkristalls genutzt werden. Damit wäre das Verfahren auch technisch anwendbar.

Weiterhin kann der Flüssigkristall aus Tween 80/Wasser im Gewichtsverhältnis 1,8:1 als eine Mesophase charakterisiert werden, die optisch aktive Eigenschaften aufweist. Aufgrund der CD-Spektren in Kap. 4.1 wird dies bereits nahe gelegt und schließlich wird es in Kap. 4.3 dadurch bestätigt, daß z.B. im Tween80/Wasser gelöste Helicenvorstufe oder Cr(Ox)₃ nach einiger Zeit der Bestrahlung grundsätzlich einen Überschuß an linksdrehendem Produkt aufweisen.

Trotz des geringen Drehwertes $[\alpha]$ des reinen Tween 80 ist die chirale Induktion des Tween80/Wasser-Systems eindeutig und die optische Ausbeute von beachtlicher Größe.

Die Versuche mit Tween 80 erreichen zwar nicht die optischen Ausbeuten der cpl-Bestrahlungen, aber z.B. die Helicensynthese in reinem Tween 80 kommt auf $eR = 10^{-3}$, also auf $1/7$ des Vergleichswertes mit cpl.

Tab. 3 faßt alle gemessenen optischen Überschüsse zusammen.

		ENANTIOMERER ÜBERSCHUSS $\times 10^4$ an	
		S-(-)-Cr(Ox) ₃	M-(-)-Helicen
Bestrahlung mit cpl		300 rcpl, in Wasser	70 lcpl, in Cyclohexan
Bestrahlung mit "unpolari- siertem" Licht in	flüssigem Tween 80	4 mit ca. 12% Wasser	10
	doppelbre- chendem Tween/H ₂ O	8	-
	doppelbre- chendem TritonX100 mit Wasser	unterhalb der Nachweisgrenze	
Autoenantio- merisierung in	flüssigem Tween/H ₂ O mit ca. 12% Wasser	1	-
	doppelbre- chendem Tween/H ₂ O	4	-
Nachweisgrenze des CD-Gerätes		1	10

*Tab. 3: Die maximal erzielten enantiomeren Überschüsse (ge-
rundet) unter verschiedenen Versuchsbedingungen*

Beim Übergang vom "isotropen" zum doppelbrechenden Zustand der Tween/Wasser-Mischung verdoppelt sich die optische Ausbeute (beim $\text{Cr}(\text{Ox})_3$). Das liegt offenbar an der übermolekularen Struktur der Mesophase, die ihre Ordnung den eingelagerten Gastsubstanzen aufzwingt. Die Erhöhung der optischen Ausbeute beweist damit, daß diese Überstruktur helikalen Charakter besitzen muß.

Die recht starken Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gastsubstanz auf molekularer Ebene führen selbst bei der Dunkelisomerisierung im doppelbrechenden Tween/Wasser schon zu $eR = 4 \cdot 10^{-4}$. Da dieser Wert die Hälfte von dem bei zusätzlicher Bestrahlung darstellt, kann man abschätzen, daß die optische Aktivität von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in doppelbrechendem Tween/Wasser zu etwa 50 % durch die chirale Verzerrung der einzelnen $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle zustande kommt und weitere 50 % von der geordneten Einlagerung der $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle in die helikale Tween80/Wasser-Phase mit selektiver Lichtabsorption herrührt.

Theoretisch kann der "chirale Photoeffekt" auch verursacht werden durch selektive Absorption oder Reflektion von $lcpl$ durch eine rechtshelikale Tween80/Wasser-Überstruktur selbst, wobei das verbleibende $rcpl$ dann das eingeschlossene $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ chiral beeinflusst.

Dies scheint aber unwahrscheinlich, denn die durch diesen Effekt verursachte "pitch-Bande" im CD-Spektrum wird nicht gefunden. Sie ist entweder zu klein oder oberhalb von 700 nm und damit für die Anregung des $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ nur von geringer Bedeutung.

Ausgehend von den Strukturuntersuchungen aus Kapitel 4.1.1 kann folgendes zweiteilige Modelle die relativ hohe enantiomere Selektivität bei den Bestrahlungen in Tween/Wasser erklären:

- 1) Der hexagonal-lamellare Micellverband der Tween/Wasser-Mesophase hat (aufgrund der optischen Aktivität der Tweenmoleküle) helikalen Charakter. Entsprechend werden bevorzugt diejenigen Gastmoleküle eingelagert, welche eine helikale Struktur des gleichen Drehsinns besitzen. Während diese nun also

recht gleichmäßig angeordnet sind, bleiben die Moleküle des anderen optischen Antipoden mehr oder weniger chaotisch verteilt, so daß hier eine räumliche Sortierung stattgefunden hat.

Das Bestrahlungslicht wird nun sicherlich von den fixierten Molekülen anders absorbiert werden, als von den ungeordneten, und damit in der Lage sein, das eine Enantiomer bevorzugt umzuwandeln.

2) Diese fixierten, also interkalierenden $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ -Moleküle ordnen sich in Form einer Linksschraube hintereinander an, denn die Tween/Wasser-Micellen selbst oder ihre Schichtung haben ihrerseits linkshelikalen Charakter. Diese Anordnung absorbiert aber bevorzugt rcpl , was nach den Ergebnissen in Kap. 4.3.1 wiederum zum beobachteten $(-)\text{-Cr}(\text{Ox})_3$ -Überschuß führt.

Beide Teilmechanismen dieses Modells sind schon jeweils für sich allein in der Lage, die enantiomeren Überschüsse zu erklären, sie sind jedoch gekoppelt und aus Teil 1) folgt mit großer Wahrscheinlichkeit Teil 2). Umgekehrt gilt diese logische Verknüpfung nicht, daher ist die makroskopische Aneinanderreihung in Form einer Linksschraube des Teilmechanismus 2) der allgemeinere und damit wahrscheinlichere Mechanismus, der vom Prozeß in Teil 1) u.U. ergänzt wird.

In jedem Fall bedeutet diese makroskopische Anordnung aber (zumindest bei Bestrahlung) eine *Verstärkung* der chiralen Diskriminierung, die von den fernwirkenden Orientierungskräften im Flüssigkristall herrührt und die einfache molekulare Wechselwirkung zwischen Tween 80 und Gastmolekülen ergänzt.

Auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit und insbesondere aufgrund der Eigenschaften der Tween80/Wasser-Mesophase soll hier ein Ansatz entwickelt werden, der die Entstehung der einseitigen Chiralität auf der präbiotischen Erde mit Hilfe anisotroper Strukturen beschreibt:

Vor mehr als 4 Milliarden Jahren, als auf der Erde schon größere organische Moleküle existierten, gab es sicher hier und da Tümpel oder Pfützen am Rand des Urozeans, die im Wechsel von Ebbe und Flut, zusammen mit der Sonneneinstrahlung, gelegentlich austrockneten. Angenommen, hier befanden sich auch u.a. mesogene Moleküle, organisch oder anorganisch, so führte der ständig wechselnde Wassergehalt des Tümpels zum Aufbau und dann zur Wiederauflösung flüssigkristalliner Phasen. Durch die ständige Wiederholung dieses Prozesses wird zweierlei bewirkt:

1) Der Flüssigkristall schafft vororientierte Aggregate eingeschlossener Gastmoleküle, die dann durch die summierte diamagnetische Anisotropie vom Erdmagnetfeld z.T. ausgerichtet werden. Diese äußere Kraft kann ihren orientierenden Einfluß durch ständige Korrektur verbessern und die Ausrichtung homogener gestalten.

2) Wird in der Mesophase erst einmal ein geringer optischer Überschuß bei irgendeiner eingeschlossenen Substanz erzeugt - etwa durch Lichtanregung parallel zum Erdmagnetfeld - dann kann dieser Überschuß beim Reifen während einer Trockenperiode die mesomorphe Struktur chiral verzerren. Dies wiederum beeinflußt auch die übrigen Gastmoleküle, die nun für eine weitergehende asymmetrische Synthese zugänglich sind. Wird der Flüssigkristall wieder aufgelöst, kann der inzwischen zusätzlich gebildete enantiomere Überschuß bei der nächsten Reifungsphase eine noch stärkere chirale Induktion der Mesophase hervorrufen usw.

Auf diese Weise könnte eine periodisch auf- und abgebaute flüssigkristalline Phase kleine enantiomere Überschüsse verstärken, auch wenn die Matrix selbst ursprünglich nicht optisch aktiv ist.

Eine Art von "Darwinscher chemischer Evolution" sorgt dann für die Ausbreitung des "Stärksten", also desjenigen Enantiomers, das gegenüber konkurrierenden Reaktionen den größten Überschuß

aufweist. Kommen zwei Systeme mit entgegengesetzten enantiomeren Überschüssen zusammen, so wird der größere Überschuß oder auch die günstigeren chemischen Eigenschaften der vorliegenden flüssigkristallinen Phase "ihre" spezifische Chiralität aufzwingen. Dies Enantiomer kann sich also in zunehmend reinerer Form ausbilden, und kommen dann die besonders effizienten und selektiven Mechanismen einer frühen Biochemie hinzu, so ist die Entwicklung zur heutigen (fast) perfekt einseitigen Chiralität in der Biosphäre nur noch eine Frage der Zeit.

Chemikalien

Alle verwendeten Substanzen hatten mindestens die Qualität "zur Analyse" oder wurden gereinigt. Die organischen Lösemitel wurden von der Fa. Merck bezogen, Toluol und Dichlormethan von der Fa. Riedel-de Haën.

Die Helicenvorstufen wurden von **R.** und **H. Büther** zur Verfügung gestellt.

Das Trioxalatochromat(III) wurde nach Jander-Blasius <106> hergestellt und dreimal umkristallisiert.

Als Petrolether wird die erste Fraktion eines technischen Petrolethers (58°-62°) verwendet, die bei 50° bis 57° nach Passieren einer 2m langen Destillationskolonne aufgefangen wird.

Geräte

CD-Spektralpholarimeter, Typ Jasco J 41 A mit dem Datenprozessor J 400 PX

Polarimeter, Typ Perkin-Elmer 243 (Natriumlampe) mit 10 cm Quarzküvette

Elektromagnet mit Laborkühlwasser-Kühlung, 6mm-Bohrung parallel zum Magnetfeld, maximal 1,25 T; Spezialanfertigung der Bruker Physik Karlsruhe. Dazugehörig ein Spezial-Trafo und ein Spezial-Stromrichtungsschalter der Firma J. Rösing, Brinkum.

HPLC-Anlage, Fa. Waters, mit System Controller 721, Pumpe 510, UV-Detektor 480 und automatischem Probenaufgeber 710 B. Die Bedingungen bei den Helicen-Untersuchungen waren:

4 x 250 mm -Säule RP 18, 5 µm LiChrosorb von Merck; Eluent: 85% Acetonitril

Bei der eingesetzten Flußrate von 2 ml/min wird der letzte interessierende Peak nach 16 bis 18 Minuten eluiert. Der Detektor arbeitet mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 320 nm.

Linearer Polarisationsfilter für den Bereich von 300 nm bis 700 nm, Nr 2734 Fa. Oriel, Darmstadt.

Quarzglas-Fiberoptik der Fa. Oriel, Darmstadt Nr. 6451-1 mit Fokussiereinrichtung Nr. 6450.

Retarder (Fresnel Rhombus, Quarz), Fa. Spindler & Hoyer, Göttingen, FR4-13-380, produziert $\lambda/4$ -Verzögerung mit 2 % Fehler im Bereich von 300 nm bis 550 nm

Röntgenbeugung: Fa. Seifert, Typ Iso-Debye-Flex 2000, Cu K α -Strahlung, 35 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA. Der Tween80/Wasser - Flüssigkristall wurde in Röhrchen mit 0,5 mm Durchmesser vermessen.

Dünnschichtplatten: DC-Alufolien ohne Fluoreszenzindikator, mit Konzentrierungszone, 20x20 cm, Merck Nr 5582.

Methoden

Reinigung des Tween 80:

Tween 80 (Fa. Serva, Heidelberg) wurde mit hochreinem, niedrigsiedendem Petrolether geschüttelt, der Überstand verworfen und die untere Phase mit Toluol aufgenommen. Diese Lösung wurde mit Petrolether ausgeschüttelt und die untere Phase noch zweimal mit Petrolether gewaschen. Das Lösemittel wurde abgezogen, danach wurde im Hochvakuum bei 0,05 mbar getrocknet. Detailliertere Beschreibung bei Fricke <82>.

Die Dünnschicht-Chromatographieplatten werden zunächst mit einem Laufmittel aus Methanol/Dichlormethan 1:1 leer entwickelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Laufmittel zur Trennung der

Helicenbestrahlungsprodukte ist 10 % Ethylacetat in Petrolether. Dabei laufen cis-Vorstufe und Helicen am schnellsten mit $R_f \approx 0,7$. Mit UV-Licht von 366 nm fluoreszieren die Flecken unterschiedlich grün bis blau.

Die Säulenreinigung dient zur Vorreinigung der Helicenbestrahlungsprodukte. Die Glasfritten der Säulen werden mit 1cm Seesand bedeckt, darüber wird neutrales Aluminiumoxid (Fa. Merck, Nr. 1077) eingefüllt. Zum Austreiben aus der Laborluft aufgenommenen Verunreinigungen wird die gepackte Säule mit Methanol/Dichlormethan 1:1 gespült und dabei luftfrei gemacht. Danach wird mit Petrolether equilibriert.

1) Tween abtrennen:

Säule ($d_i = 2$ cm) mit Seesand, ca 5 cm Alox, oben ca 1 cm Na_2CO_3 packen, Tweenphase in möglichst wenig Acetonitril aufnehmen und auf das Säulenbett geben. Mit ca 40 ml Petrolether eluieren.

2) Säulenreinigung ohne Tween:

Säule ($d_i = 1$ cm) mit Seesand und ca 8 cm Alox füllen. Das Bestrahlungsprodukt direkt aus der Küvette auf das Säulenbett tropfen und einziehen lassen. Mit ca 30 ml Petrolether werden cis-Vorstufe und Helicen vollständig eluiert, trans-Vorstufe und das Hauptprodukt teilweise, während alle größeren und polareren Nebenprodukte zurückgehalten werden.

Tween 80 löst maximal 1mg/g Helicenvorstufe wenn man 10 min Ultraschall einsetzt. Mit Wasserzusatz bleibt weniger als 1mg/g in Lösung.

Die cpl-Bestrahlungen zum Hexahelicen gemäß Abb. 37 werden in spannungsfreien, temperierbaren CD-Küvetten durchgeführt. Schichtdicke: 1 cm; Fassungsvermögen ca. 0,8 ml.

Der lineare Polarisationsfilter und der UV-Filter werden ständig im Pressluftstrom gekühlt.

0,5 bis 1 g/l trans- oder cis-Vorstufe wird in Cyclohexan oder Toluol gelöst, die höhere Konzentration in Toluol. Die Lösung wird in der Küvette mit einer Spur Jod versetzt und dann, wie

auch während der Bestrahlung, von Zeit zu Zeit durch eine Glaskapillare mit Luft durchblasen um O_2 zuzuführen und zu vermischen.

Die Aufarbeitung des Helicens geschieht wie oben unter dem Stichwort "Säulenreinigung ohne Tween80" beschrieben, mit anschließender HPLC-Reinigung wie in Kap. 4.2.1 beschrieben.

Bei Bestrahlungen im Magnetfeld wird die Xenon-Lampe mit einer flexiblen Quarzglas-Fiberoptik versehen, deren Ende durch eine Bohrung im Magnetkern parallel zum Feld bis vor die Probenküvette reicht. Zwischen Lichtleiter und Küvette wird noch der UV-Filter geschoben.

Die Lösungen der Helicenvorstufen werden in 1cm CD-Küvetten bestrahlt, die sich zwischen den Polschuhen des Elektromagneten befindet. Dieser wird in der Regel mit größter Leistung betrieben, dabei entsteht ein homogenes Feld von 1,25 Tesla.

Durch die Kühlwasserzirkulation des Elektromagneten beträgt die Temperatur an der Stelle der Probe $16^\circ C$, in der Regel wird bei dieser Temperatur bestrahlt.

Das cis/trans-Gleichgewicht der Helicenvorstufen wird durch Bestrahlungen im (ein-, oder ausgeschalteten) Magneten durchgeführt, und zwar wird zur Erhöhung der Lichtintensität auf den Lichtleiter verzichtet und die Xe-Lampe direkt auf den Spalt der Polschuhe gerichtet, also senkrecht zum Magnetfeld eingestrahlt. Die Probelösungen sind in UV-Quarzküvetten ($d = 0,5 \text{ cm}$) versiegelt und bestehen aus ca. 1 mM Lösungen der Vorstufen in Acetonitril. Zwischen Lampe und Probe befindet sich noch der UV-Filter UG5 sowie eine Quarzlinse. Nach verschiedenen Zeiten werden der Probe je 4 μl entnommen, in eine HPLC-Mikroviolen gegeben, mit 100 μl Acetonitril aufgefüllt und direkt im HPLC analysiert.

Die Bestrahlung von $Cr(Ox)_3$ geschieht ebenfalls in einer ($d = 1 \text{ cm}$) CD-Küvette mit einer 150 Watt Wolframlampe (Fa. Jürgens) mit eingebautem IR-Filter sowie dem Grünfilter vor der Probe. Das $Cr(Ox)_3$ liegt als 2 mM Lösung in Wasser vor (evt. mit 6% Acetonzusatz) und wird nach der Bestrahlung sofort im CD vermessen.

Bei cpl-Bestrahlungen wird zwischen Grünfilter und Probe noch der lineare Polarisationsfilter und der Retarder gebracht. Bei Bestrahlungen im Magnetfeld wird die 150 Watt Xenonlampe mit Lichtleiter sowie der Grünfilter verwendet.

Bestrahlungen von $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ in Tween 80 oder Triton werden in $\frac{1}{2}$ -cm Küvetten durchgeführt. Zwischen der Wolframlampe und der im Preßluftstrom gekühlten Probe befindet sich noch der Grünfilter.

In Tween80 oder Tween80/Wasser bestrahltes $\text{Cr}(\text{Ox})_3$ wird nicht abgetrennt, sondern mit etwa der doppelten Menge Methanol aufgenommen. Dies läßt das Salz in Lösung, schränkt die Autoracemisierung ein, löst die doppelbrechenden Strukturen auf und gewährleistet so exakte CD-Messungen. Das Tween80 selbst zeigt im interessierenden Wellenlängenbereich von 700 nm bis 300 nm fast keinen CD-Effekt und stört daher die Messung nicht.

Bei den Experimenten zur Ausrichtung von reinem Tween80/Wasser im Magnetfeld werden zwei völlig gleich behandelte Proben von Tween80/Wasser in eine 0,1 mm Spezialküvette gegeben (Abb. 24), über den Schmelzpunkt erwärmt und dann zwischen die Polyschuhe eines 1 Tesla-Elektromagneten gebracht. Eine Probe steht mit dem Küvettenfenster parallel zu den Feldlinien, die andere Probe senkrecht zum Feld. Die Küvetten werden nach zwei Stunden Reifung und Abkühlung aus dem Magneten genommen und von den nun doppelbrechenden Phasen ein CD-Spektrum aufgenommen.

Übersichtsartikel sind mit einem Ü gekennzeichnet

- <1> **T.D. Lee, C.N. Yang**; Phys. Rev. 104 254 1956
- <2> **T.L.V. Ulbricht, F. Vester**; Tetrahedron 18 629 1962
- <3> **Y. Yamagata** ; J. Theor. Biol. 11 495 1966
- <4> **S.F. Mason, G.W. Tranter**; Mol. Phys. 53 1091 1984
- <5> **G.W. Tranter**; Chem. Phys. Lett. 120 93 1985
- <6> **W. Thiemann, K. Wagener**; Angew. Chem. Int. Edt. 9 740 1970
- <7> **A. Brack, G. Spach**; J. Mol. Evol. 13 35 1979
ebenda S. 47
ebenda Band 15 231 1980
- <8> **W. Thiemann, W. Darge**; Origins of Life 5 263 1974
- <9> **G.F. Joyce, G.M. Visser, C.A.A. van Boeckel, J.H. van Boom, L.E. Orgel, J. van Westrenen**; Nature 310 602 1984
- <10> **F.C. Frank**; Biochem. Biophys. Acta 11 459 1953
- <11> **F.F. Seelig**; J. Theor. Biol. 31 335 1971
- <12> **P.J. Decker**; J. Molec. Evol. 4 49 1974
- <13> **D.K. Kondepudi, G.W. Nelson**; Nature 314 438 1985
- <14> **M. Eigen, P. Schuster**; Die Naturwissenschaften 64 (11) 541 1977
- <15> **G. Nicolis, I. Prigogine**; Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 78 (2) 659 1981
- <16> **C. Palache, H. Berman, C. Frondel**; Dana's System of Mineralogy, 7th edn Vol 3, 16; Wiley, New York 1962
- <17> **J.R.P. Angel, R. Illing, P.G. Martin**; Nature 238 389 1972
- <18> **L. Mörtberg**; Nature 232 105 1971
- <19> **R.C. Dougherty**; J.A.C.S. 102 380 1980
- <20> **R.C. Dougherty, D. Edwards, K. Cooper**; ebenda S. 381
- <21> **H.P. Noyes, W.A. Bonner**; International Symposium on Generation + Amplification of Asymmetry in Chemical Systems, W. Thiemann (edt), Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 1973, S. 401
- <22> **R.C. Dougherty**; Naturwissenschaften 67 442 1980
- <23> **P. Gerike**; Naturwissenschaften 62 38 1975

- <24> **M.A. Bouchiat, M. Poirier, C. Bouchiat**; Journal de Physique 40 1127 1979
- <25> **H. Teutsch, W. Thiemann**; Origins of Life 16 (3/4) 420 1986 und
Council of Europe: Research Group on Chem. Evolution
Early Biol. Evolution and Exobiology, Newsletter No. 12,
S. 11 1986
- <26> **A.S. Garay**; Nature 219 338 1968
- <27> B. Nordén: The Asymmetry of Life, J. Mol. Evol. 11 313 1978
- <28> **M. Hatano, Y. Sato**; Makromol. Chem. 183 971-87 1982
- <29> neben den drei Arbeiten von **Hatano et. al.** wurde nur noch folgende allgemeine Beschreibung gefunden:
H. Vogt; Fette, Seifen, Anstrichmittel 53 (6) 541 1961
- <30> **Y. Sato, A. Tajiri, M. Hatano**; Makromol. Chem. 183 989 1982
- <31> **K.D. Lawson, T.J. Flautt**; J.A.C.S. 89 5489 1967
- <32> zum Beispiel : **L.J. Yu, A. Saupe**; J.A.C.S. 102 4879 1980
- <33> **P.L. Rinaldi, M. Wilk**; J. Org. Chem. 48 2141 1983
- <34> <90> S. 158
- <35> **N. Periasamy, H. Linschitz**; Chem. Phys. Lett. 64 (2) 281 1979
- <36> **T.V. Leshina, K.M. Salikhov, R.Z. Sagdeev, S.G. Belyaeva, V.I. Maryasova, P.A. Purtov, Yu.N. Molin**; Chem. Phys. Lett. 70 (2) 228 1980
- <37> P.W. Atkins, T.P. Lambert: The Effect of a Magnetic Field on Chemical Reactions, Chem. Soc. Ann. Rep. A, Kap.4 1975
- <38> K.A. Mc Lauchlan: The Effects of Magnetic Fields on Chemical Reactions, Sci. Prog., Oxford 67 509 1981
- <39> S.G. Boxer, C.E.D. Chidsey, M.G. Roelofs: Magnetic Field Effects on Reaction Yields in the Solid State: An Example from Photosynthetic Reaction Centers, Ann. Rev. Phys. Chem. 34 389 1983
- <40> **W. Kemp**: Organic Spectroscopy 2.ed. 1975, MacMillan Publishers LTD London, S.103
- <41> **M. Chabre** in: Biophysical Effects of Steady Magnetic Fields; G. Maret, N. Baccara, J. Kiepenhauer, Hsg., S. 28, Springer Verlag Berlin; Proceedings in Physics 11 1986

- <42> Ü **A.P. Dubrov**: The Geomagnetic Field and Life, Geomagnetobiology; Plenum Press New York, London 1978
- <43> **G. Maret, K. Dransfeld**; Macromolecules and Membranes in High Magnetic Fields, Physica 86 - 88 B 1077 1977
- <44> **F.T. Hong**; J. Coll. Interface Sci. 58 471 1977
- <45> **D. C. Neugebauer, A.E. Blaurock, L.D. Worcester**; FEBS Lett. 78 31 1977
- <46> zum Beispiel: **V.S. Ghole, P.S. Damle, W. H.-P. Thiemann**; Z. Naturforschung 41c 355 1986
- <47> Ü **C. Polk, E. Postow**, Hsg., CRC Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields, CRC Press, Florida, USA, 1986
- <48> **D.R. Boyd**; Dissertation Heidelberg, Universitäts-Buchdruckerei 1896
- <49> **D. Radulescu, V. Moga**; Bull. Chim. Soc. Romania 1 18 1939
und Chem. Abstr. 37 4070 1943
- <50> **O. Stöbel**; Diplomarbeit Universität Bremen, Fachbereich Biologie/Chemie, 1985
- <51> **H. Pracejus**; Fortschr. chem. Forsch. 8 (4) 541 1967
- <52> Ü **O. Buchardt**: Photochemie mit cirkular polarisiertem Licht, Angew. Chem. 86 (6) 222 1974
- <53> **E.P. Wigner**; Z. Phys. 43 624 1927
- <54> Ü **H. Wegener, G. Ischenko**; Symmetriebetrachtungen in der modernen Physik. Das PCT-Theorem. Erlanger Forschungen Reihe B, 3 1968
- <55> **L.D. Barron**; J.A.C.S. 108 5539 1986
- <56> **G. Wagnière, A. Meier**; Experientia 39 1090 1983
- <57> **M.S. Newman, D. Lednicer**; J.A.C.S. 78 4765 1956
- <58> **R.H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J.P. Cosin, M. Gelbcke**; Tetrahedron Lett. 31 3507 1968
- <59> **A. Moradpour, J.F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan, G. Tsoucaris**; J.A.C.S. 93 2353 1971
- <60> **W.J. Bernstein, M. Calvin, O. Buchardt**; J.A.C.S. 94 494 1972
- <61> **W.H. Laarhoven, T.J.H.M. Cuppen, R.J.F. Nivard**; Tetrahedron 26 4865 1970
- <62> **M. Scholz, F. Dietz, M. Mühlstedt**; Z. Chem. 7 (9) 329 1967
- <63> **M.S. Newman, R.S. Darlag, L. Tsai**; J.A.C.S. 89:24 6191 1967

- <64> **W.J. Bernstein, M. Calvin, O. Buchardt; J.A.C.S. 95 (2) 527 1973**
- <65> **Ü R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog; Spezifikation der Molekularen Chiralität. Angew. Chem. 78 (8) 413 1966**
- <66> **K.L. Stevenson, J.F. Verdieck; J.A.C.S. 90:11 2974 1968**
- <67> **K.L. Stevenson, J.F. Verdieck; Mol. Photochem. 1 (3) 271 1969**
- <68> **Der Begriff "Enantiomerisierung" ist nach Rau <89> das Gegenteil von Racemisierung, also eine Reaktion, die das Enantiomerengleichgewicht aus der Mittellage verschiebt, hin zu einem optischen Überschuß.**
- <69> **A.J. McCaffery, S.F. Mason, (z.T.)R.E. Ballard; J. Chem. Soc. Artikel Nr.515, 2883 1965**
- <70> **B. Nordén; Acta Chem. Scand. 24 (1) 349. 1970**
- <71> **S.T. Spees, A.W. Adamson; Inorg. Chem. 1 (3) 531 1962**
- <72> **Ü G.W. Gray, P.A. Winsor, (eds); Liquid Crystals & Plastic Crystals, Vol 2, John Wiley + Sons 1974, S.28 ff**
- <73> **Ü H. Kelker, R. Hatz; Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980**
- <74> **Ü G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmeier; Applications of Liquid Crystals, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975**
- <75> **Ü G.H. Brown, J.J. Wolken; Liquid Crystals and Biological Structures, Academic Press New York, San Francisco, London 1979**
- <76> **Y. Sato, M. Hatano; Makromol. Chem. 183 997 1982**
- <77> **Ü E.W. Thulstrup; Spectroscopy with Polarized Light, Verlag Chemie, Weinheim und New York 1986**
- <78> **Ü J. Schellman, H.P. Jensen; Chem. Rev 87 1359 1987**
- <79> **F.D. Saeva, G.R. Olin; J.A.C.S. 95:23 7882-84 1973**
- <80> **Y. Shindo, Y. Ohmi; J.A.C.S. 107 (1) 91 1985**
- <81> **A. Davidsson; Chem. Phys. Lett. 70 (2) 313 1980**
- <82> **R. Fricke; Diplomarbeit Universität Bremen, Chemie, 1987**
- <83> **F.B. Rosevear; J. Am. Oil Chemists' Soc. 31 628-39 1954**
- <84> **Ü R. Heusch; Micellare und Mesomorphe Strukturen in wässrigen Polyglykoetherlösungen; Tenside Detergents 20 (1) 1 1983**
- <85> **V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicki, E. Rivas, F. Beiss-Husson; Nature 220 487 1968**

- <86> **A. Davidsson, B. Nordèn, S. Seth**; Chem. Phys. Lett. 70 (2) 313 1980
- <87> Ü **B. Nordèn**; Applications of Linear Dichroism Spectroscopy, Appl. Spectroscopy Rev. 14 (2) 1978
- <88> **B. Nordèn, A. Davidsson**; Acta. Chem. Scand. 26 (2) 841 1972
- <89> Ü **H. Rau**; Asymmetric Photochemistry in Solution, Chem. Rev. 83 535-547 1983
- <90> **H.G.O. Becker**, Hsg.: Einführung in die Photochemie, 2. Aufl. 1983, S. 362; G. Thieme Verlag, Stuttgart
- <91> **A. Gupta, G.S. Hammond**; J. Chem. Phys. 57 (4) 1789 1972
- <92> Ü **C. Eskenazi, J.F. Nicoud, H.B. Kagan**: Asymmetric Induction in Cholesteric Media Revisited. J. Org. Chem. 44 (6) 995 1979
- <93> **M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Fujiwara, M. Maeda**; J. C. S. Chem. Comm. S.1086 1979
- <94> **M. Hilbert, G. Solladie**; J. Org. Chem. 45 5393 1980
- <95> **A. Cox**; Science 163 (3864) 237 1969
- <96> **P. Curie**; J. Physique théor. appl. Ser.3, 3 393 1894
- <97> **U. Henriksson, T. Klason**; J. Phys. Chem. 87 3802 1983
- <98> **F. Lonberg, S. Fraden, A.J. Hurd, R.E. Meyer**; Phys. Rev. Lett. 52 (21) 1903 1984
- <99> **E.F. Carr**; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34 159 1977
- <100> **F.B. Rosevear**; J. Soc. Cosmetic Chemists 19, 581-94 1968
- <101> Ü **N. Schönfeld**; Grenzflächenaktive Äthylenoxid - Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1976
- <102> **M. Eigen**; Die Naturwissenschaften 58 465 1971
- <103> Ü **Demus**; Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim und New York, 1978
- <104> Ü **R.H. Martin**; Die Helicene; Angew. Chem. 86 (20) 727 1974
- <105> **A. Byk**; Berichte 42 141 1909
- <106> **G. Jander, E. Blasius**; Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 9. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart 1970

CD	Circular-Dichroismus
cis	cis - 1(β -naphthyl)-2(3phenanthryl) ethylen
cpl	cirkularpolarisiertes Licht
Cr(Ox) ₃	K ₃ (Cr(C ₂ O ₄) ₃) * 3 H ₂ O
CSA	Campher-10-Sulfonsäure
DC	Dünnschichtchromatographie
"Hauptprodukt"	Benzo[a]-naphtho[1,2-h]-anthracen
Hel.	Hexahelicen
Hpt.	"Hauptprodukt"
lcpl	links zirkular polarisiertes Licht
LD ₅₀	tödliche Dosis für 50% der Versuchstiere
LD	Linear-Dichroismus
LCICD	durch einen Flüssigkristall induzierter CD
lpl	linear polarisiertes Licht
HLB-Zahl	Hydrophil/Lipophil - Balance
HPLC	Hochdruck- Flüssigkeits-Chromatographie
MCD	magnetischer Circular dichroismus
rcpl	rechts zirkular polarisiertes Licht
t/c	trans/cis - Mengenverhältnis der Helicenvorstufen
trans	trans - 1(β -naphthyl)-2(3phenanthryl) ethylen
T	Tesla

Ich möchte zunächst meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W. Thiemann, für die Einführung in das interessante Thema und für die wissenschaftliche Begleitung während der Arbeit danken.

Weiterhin gebührt Dank dem Ehepaar R. und H. Büther für die Überlassung der Helicenvorstufen, Herrn C. Koblitz für die Unterstützung bei den photographischen Arbeiten, der mechanischen Werkstatt unseres Fachbereichs sowie allen Kollegen der Arbeitsgruppe, die durch Rücksichtnahme und manche Hilfestellung zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.





